ORSAY
N° d'ordre : 2537

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Joseph MORILLO

EFFETS DE LA PRESSION ET DE L'IRRADIATION SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT DE COMPOSES DE SAMARIUM DE VALENCE INSTABLE

Soutenue le 15 décembre 1981, devant la Commission d'Examen

MM.	J. FRIEDEL	Président
	B. COQBLIN	
	J. FLOUQUET	
	C. de NOVION	Examinateurs
	J. GRILHE	
	M. KONCZYKOWSKI	

UNIV.
LEIDEN
1668

ORSAY
N° d'ordre : 2537

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Joseph MORILLO

EFFETS DE LA PRESSION ET DE L'IRRADIATION SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT DE COMPOSES DE SAMARIUM DE VALENCE INSTABLE

Soutenue le 15 décembre 1981, devant la Commission d'Examen

MM.	J. FRIEDEL	Président
	B. COQBLIN	
	J. FLOUQUET	
	C. de NOVION	Examinateurs
	J. GRILHE	
	M. KONCZYKOWSKI	

A mes parents

A Geneviève

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0013

REMERCIEMENTS

-:-:-

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans la Section d'Etude des Solides Irradiés ; MM. D. LESUEUR et Y. QUERE voudront bien trouver ici l'expression de mes profonds remerciements.

Je remercie M. le Professeur J. FRIEDEL d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je remercie M. B. COQBLIN qui a accepté de diriger ce travail et M. le Professeur J. GRILHE d'avoir bien voulu faire partie du jury.

M. J. FLOUQUET a bien voulu assurer la tâche de rapporteur, je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens tout particulièrement à exprimer à MM. C.H. de NOVION, M. KONCZYKOWSKI et B. COQBLIN mes plus profonds remerciements pour leur aide amicale, leurs encouragements, leur intérêt constant et leurs conseils précieux tout au long de ce travail.

Une partie de ce travail a été effectuée au Centre de Recherche sur les Hautes Pressions "Unipress" de l'Académie des Sciences Polonaise à Varsovie. Je remercie M. le Professeur S. POROWSKI et le Dr. M. KONCZYKOWSKI pour avoir eu la possibilité d'y travailler.

MM. S. ASKENAZY et J.C. PORTAL m'ont permis d'effectuer une expérience dans leur laboratoire, je leur en suis très reconnaissant.

M. J.P. SENATEUR m'a fourni les échantillons pour cette étude ; je l'en remercie vivement.

Je remercie aussi tout le personnel de la Section d'Etude des Solides Irradiés et du Centre "Unipress" pour la bonne ambiance de travail qu'ils maintiennent. Plus particulièrement j'exprime ma reconnaissance à L. ZUPPIROLI et D. LESUEUR pour les nombreuses discussions que nous avons eues et MM. J. DURAL, R. BLOT , T. MAZUR et R. LETANG pour leur assistance technique.

TABLE DES MATIERES

page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : LES COMPOSES DE SAMARIUM A VALENCE INSTABLE. 3

1.1 - Etats de valence des terres rares : valence entière -valence non entière. Composés de valence intermédiaire homogène (H.I.V.). 3

1.2 - Les monochalcogénures de terres rares : LnS, LnSe, LnTe. 6

1.2.1. - Structure cristalline - paramètre de maille - valence. 6

1.2.2. - Susceptibilité magnétique statique - valence. 7

1.2.3. - Ordre magnétique à basse température. 8

1.2.4. - Structure électronique - structure de bande. 9

1.3 - Les hexaborures de terres rares : LnB_6. 11

1.4 - Composés de valence instable, changement de valence sous pression : SmS. 12

1.4.1. - Mise en évidence expérimentale de la transition de phase dans SmS. 13

1.4.2. - Diagramme de phase de SmS. 17

1.5 - Changement de valence sous pression chimique : $SmS_{1-x}P_x$. 19

1.6 - Propriétés spécifiques de SmS dans sa phase haute pression H.I.V. 23

1.6.1. - Spectroscopie Mössbauer : évidence du caractère H.I.V. 24

1.6.2. - Propriétés magnétiques de l'état H.I.V. 25

1.6.3. - Chaleur spécifique de la phase H.I.V. 26

1.6.4. - Résistivité électrique de la phase H.I.V. 27

1.6.5. - Spectres XPS et d'absorption X. 27

1.6.6. - Paramètre de maille et modification de la valence. 28

1.7 - Description théorique des composés de valence instable. 29

1.7.1. - Modèle d'état lié virtuel ou d'Anderson à une impureté. 29

1.7.2. - Modèle de "Fluctuations entre configurations" (I.C.F.) ou ionique de Hirst. 32
1.7.3. - Modèles de la transition de SmS. 33
1.7.3.1 - Modèle d'hybridation 4f-5d6s [57]. 34
1.7.3.2 - Modèle R.F.K. (Ramirez-Falicov-Kimball) [86]. 34
1.7.3.3 - Influence de l'énergie élastique. 35
1.7.4. - Modèles de réseau d'Anderson. 35
1.8 - Influence des défauts. 37
1.8.1. - Types de défauts. 37
1.8.1.1 - Défauts non contrôlés. 37
1.8.1.2 - Défauts contrôlés. 38
1.8.2. - Etude de l'influence des défauts. 39
1.8.2.1 - Défauts de stoechiométrie. 39
1.8.2.2 - Dopage de substitution : $Sm_{1-x}\ Ln_x\ S$ et $Sm\ S_{1-x}\ X_x$. 42
1.8.2.3 - Autres défauts. 42
1.9 - But de ce travail. 44

CHAPITRE 2 : CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS SmS ET $Sm\ S_{1-x}\ P_x$. 47
2.1 - Préparation des échantillons - Méthode expérimentale. 47
2.1.1. - Préparation des échantillons. 47
2.1.2. - Pureté des échantillons. 48
2.1.3. - Mesures de résistivité électrique. 51
2.1.3.1 - Mesures "hautes températures". 53
2.1.3.2 - Mesures "basses températures". 53
2.1.3.3 - Précision des mesures. 54
2.2 - Résultats expérimentaux. 54
2.2.1. - Résistivité électrique de SmS en fonction de la température. 54
2.2.2. - Résistivité électrique de $Sm\ S_{1-x}\ P_x$ en fonction de la température ($0,01 \leqslant x \leqslant 0,05$). 58
2.3 - Interprétation et discussion. 62
2.3.1. - SmS. 62
2.3.1.1 - Modèle intrinsèque. 64
2.3.1.2 - Modèle extrinsèque. 66
2.3.1.3 - Résistivité très basse température ($T < 50$ K). 71

2.3.2. - Sm S_{1-x} P_x. 72
2.3.2.1 - Modèle théorique. 72
2.3.2.2 - Résistivité basse température (T < 300 K). 74
2.4 - Conclusion. 77

CHAPITRE 3 - EFFET DE LA PRESSION SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUES DE SmS. 79
3.1 - Dispositifs expérimentaux. 80
3.1.1. - Appareillages haute pression. 81
3.1.1.1 - Chambre et compresseur à gaz : pression parfaitement hydrostatique. 81
3.1.1.2 - Chambre haute pression à liquide : pression quasihydrostatique. 84
3.1.2. - Mesure des propriétés de transport. 84
3.2 - Diagramme de phase de SmS ($T \leqslant 360$ K). 86
3.2.1. - Résultats expérimentaux. 87
3.2.2. - Discussion. 94
3.2.2.1 - Forme du diagramme de phase de SmS. 94
3.2.2.2 - Influence des défauts. 98
3.2.3. - Conclusion. 99
3.3 - Propriétés de transport dans la phase semiconductrice de SmS (P < Pc). 100
3.3.1. - Résultats expérimentaux. 100
3.3.1.1 - Résistivité électrique. 100
3.3.1.2 - Effet Hall : rapport de Hall R_H et mobilité de Hall μ_H. 101
3.3.1.3 - Magnétorésistance transverse. 109
3.3.2. - Première analyse - Choix d'un modèle. 109
3.3.2.1 - Modèle intrinsèque. 110
3.3.2.2 - Modèle extrinsèque. 115
3.3.2.3 - Choix du modèle. 118
3.3.3. - Interprétation - Discussion. 119
3.3.3.1 - Variations avec la pression et la température des niveaux ε_d et ε_f. 119

3.3.3.2 - Magnétorésistance et mobilité de Hall - Caractère magnétique de ε_d. 129
3.3.4. - Conclusion. 135
3.4 - Propriétés de transport dans la phase de valence intermédiaire de SmS (P > Pc). 136
3.4.1. - Introduction. 136
3.4.2. - Publications annexées. 137
1) Variations avec la température et la pression de l'effet Hall et de la résistivité électrique de SmS dans sa phase de valence intermédiaire. Publication au congrès de Santa Barbara (janvier 1981) : "Valence fluctuations in solids". 137
2) Transition de l'état de valence intermédiaire vers un état métallique induite par la pression dans la phase effondrée de SmS. Publication : Solid State Communications, Vol. 40, p. 517-520 (1981). 143
3.4.3. - Conclusion. 147

CHAPITRE 4 - EFFET DE L'IRRADIATION SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT DE COMPOSES DE Sm DE VALENCE INSTABLE. 149
4.1 - Production des défauts par irradiation. 150
4.1.1. - Irradiation aux électrons. 150
4.1.2. - Irradiation par les neutrons rapides. 153
4.2 - Appareillage expérimental. 154
4.2.1. - Irradiation aux électrons. 154
4.2.2. - Irradiation par les neutrons rapides. 155
4.2.3. - Mesures physiques. 157
4.3 - Estimation du nombre de déplacements : énergies seuil de déplacement. 157
4.3.1. - Irradiation aux électrons, détermination des énergies seuil de déplacement. 157
4.3.1.1 - Principe. 157
4.3.1.2 - Energie seuil de déplacement dans SmS. 160
4.3.2. - Irradiation par les neutrons rapides : évaluation du nombre de déplacements. 166

4.4 - Effet de l'irradiation sur la conductivité électrique de SmS. 167
4.4.1. - Irradiation aux électrons de 2,315 MeV. 167
4.4.1.1 - Irradiation. 167
4.4.1.2 - Recuit des défauts d'irradiation. 169
4.4.2. - Irradiation par les neutrons rapides. 171
4.4.2.1 - Irradiation. 171
4.4.2.2 - Recuit. 173
4.4.3. - Interprétation - Discussion. 175
4.4.4. - Conclusion. 178
4.5 - Effet de l'irradiation par les neutrons rapides sur la conductivité électrique de $SmS_{1-x}P_x$ ($x \leqslant 4$ %). 179
4.5.1. - Irradiation. 179
4.5.2. - Recuit. 179
4.5.3. - Interprétation - Discussion. 182
4.5.3.1 - $SmS_{0,99}P_{0,01}$. 182
4.5.3.2 - $SmS_{0,96}P_{0,04}$. 183
4.6 - Effet de l'irradiation par les neutrons rapides sur la conductivité électrique de SmB_6. 183
4.7 - Conclusion. 185

CONCLUSION. 189

ANNEXE 1 - CALCUL DU NOMBRE n_f D'IONS SAMARIUM NON IONISES (ETAT Sm^{2+}) 193
ANNEXE 3 - COURBES THEORIQUES $R_H(P)$ DE SmS A DIFFERENTES TEMPERATURES COMPAREES AUX COURBES EXPERIMENTALES (MODELE EXTRINSEQUE COMPLET DU § 3.3.3.1). 195
ANNEXE 3 - AJUSTEMENTS THEORIQUES DU COEFFICIENT DE MAGNETORESISTANCE ET DE LA VARIATION RELATIVE DE RESISTIVITE SOUS CHAMP MAGNETIQUE. 201
A3.1 - Ajustement théorique du coefficient de magnétoresistance. 201
A3.2 - Ajustement théorique de la variation relative de la résistivité sous champ magnétique. 208
ANNEXE 4 - CALCUL DES SECTIONS EFFICACES DE DEPLACEMENT. 213
A4.1 - Irradiation aux électrons : SmS. 213
A4.2 - Irradiation par les neutrons rapides : SmS, $SmS_{1-x}P_x$ ($x \leqslant 4$ %). 216
A4.3 - Irradiation par les neutrons rapides : SmB_6. 217

ANNEXE 5 - DEFAUTS D'IRRADIATION DANS LES MONOCARBURES DE TITANE $TiC_{0,97}$ ET DE TANTALE TaC_{1-x}. 219

A5.1 - Défauts d'irradiation par les neutrons rapides et les électrons dans les monocarbures de titane et de tantale : une étude par résistivité électrique (Radiation Effects, 1981, Vol. 55, pp. 67-78). 221

A5.2 - Défauts d'irradiation aux électrons dans TaC_{1-x} et $TiC_{0,97}$ (Conférence Internationale sur la science des matériaux de haute dureté, Jackson Lake Lodge, Wyoming, U.S.A., 23-28 Août 1981). 232

BIBLIOGRAPHIE. 249

INTRODUCTION

Dans ces dix dernières années les composés de terres rares de valence intermédiaire (IV) ont été l'objet d'un intérêt croissant qui s'est traduit par un nombre considérable de publications expérimentales et théoriques. Certains de ces composés présentent cette phase IV à pression et température ordinaire (TmSe, SmB_6, etc...), d'autres sont dans une phase normale de valence entière à T et P ordinaire et ne présentent cette phase IV qu'à haute pression (Ce, SmS, SmSe, SmTe, etc...). Les séparations entre les phases normales de valence entière et ces phases IV sont plus ou moins abruptes dans les plans P-T et x-T. Dans cette phase IV une grande variété d'anomalies ont été observées sur presque toutes les propriétés physiques étudiées : propriétés de transport, susceptibilité et chaleur spécifique, dilatation thermique, spectres Mössbauer, de photoémission X et UV, d'absorption X et visible, spectres de phonons, etc... Bon nombre de ces anomalies sont gigantesques comparées à celles des actinides et métaux de transition. Leur origine commune est la délocalisation d'une couche électronique incomplète dans le métal, en l'occurrence la couche 4f pour les composés IV. La couche 4f délocalisée dans la bande de conduction au niveau de Fermi forme une "bande" beaucoup plus étroite que les couches 5f et d des actinides et métaux de transition, d'où les anomalies plus grandes.

Parmi ces composés un des plus étudiés a été le sulfure de samarium SmS car il est le seul à présenter une transition du premier ordre sous pression d'un état de valence entière Sm^{2+} vers un état de valence intermédiaire $Sm^{2+\varepsilon}$ et ceci à relativement basse pression (6-7 kbar à 300 K). Les seuls échantillons dont on dispose à l'heure actuelle, comportent une grande quantité de défauts (interstitiels samarium, lacunes de soufre ?) et d'impuretés (oxygène, etc...), 1 % environ, conduisant à une relativement grande dispersion dans les résultats expérimentaux publiés à ce jour. Malgré cela les propriétés physiques observées ont toujours été considérées comme intrinsèques dans l'ensemble.

Le travail présenté dans les chapitres suivants concerne l'étude des propriétés de transport électroniques dans des composés du samarium de valence instable : de SmS dans ses phases de valence entière à P ordinaire et IV à haute pression, à SmB_6 composé IV à P ordinaire en passant par $SmS_{1-x}P_x$ ($x \leqslant 5$ %) composé de valence instable inhomogène dont l'instabilité

croît avec la concentration de phosphore, l'essentiel de ce travail portant sur SmS. Nous avons cherché à préciser le rôle joué par les défauts et donc en déduire le caractère intrinsèque de ces propriétés.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les propriétés spécifiques connues des composés IV et plus particulièrement des composés du samarium, en soulignant celles qui sont mal connues ou dont le caractère intrinsèque est controversé. Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de la conductivité électrique de SmS et $SmS_{1-x}P_x$ ($x \leqslant 5$ %) en fonction de la température ($T < 400$ K). L'influence de la pression sur les propriétés de transport (conductivité, coefficient de Hall et magnétorésistance transverse) de SmS, aussi bien dans sa phase semi-conductrice que de valence intermédiaire, sera étudiée dans le chapitre 3. Nous y présenterons aussi le diagramme de phase (P, T) de SmS que nous avons déterminé pour $T < 360$ K. Le dernier chapitre portera sur l'influence des défauts induits par l'irradiation par des particules énergétiques (électrons, neutrons rapides d'énergies de l'ordre du MeV) sur la conductivité électrique de SmS, $SmS_{1-x}P_x$ ($x \leqslant 4$ %) et SmB_6.

Cette étude des défauts d'irradiation s'inscrit dans le cadre d'une étude plus large des défauts d'irradiation dans les composés polyatomiques. Nous présentons en annexe les résultats que nous avons obtenus sur les monocarbures des métaux de transition TiC et TaC_{1-x} de même structure cfc type NaCl.

CHAPITRE 1

LES COMPOSES DE SAMARIUM A VALENCE INSTABLE

1.1 ETATS DE VALENCE DES TERRES RARES : VALENCE ENTIERE - VALENCE NON ENTIERE - COMPOSES DE VALENCE INTERMEDIAIRE HOMOGENE (H. I. V.)

Le samarium fait partie des éléments de la série des terres rares qui va du lanthane au lutétium et leur caractéristique commune est d'avoir un ou plusieurs électrons dans la couche électronique 4f. La plupart des propriétés remarquables des terres rares métalliques et de leurs composés tirent leur origine de cette couche électronique 4f dont la singularité réside dans son caractère très localisé au voisinage du noyau (l'extension spatiale d'une orbitale 4f est de 0,3 Å environ) avec donc de fortes interactions coulombiennes entre électrons dans la couche.

En première approximation, quand on passe de l'atome ou de l'ion au cristal les électrons 4f sont donc peu affectés et continuent à obéir à la physique atomique. Les règles de Hund s'appliquent et on doit avoir un nombre entier d'électrons dans la couche 4f.

Les fortes interactions coulombiennes entre électrons dans la couche 4f conduisent à des différences d'énergie entre 2 configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ de l'ordre de 3 à 5 eV : la terre rare ne présentera donc en général qu'un seul état de valence dans un composé donné et ne pourra exister que dans un ou deux états de valence distincts.

Comme on peut le voir dans le tableau 1.1, la terre rare est en général dans un état de valence unique : Ln^{3+}, à l'exception du Ce, du Pr et du Tb que l'on rencontre quelquefois sous forme 4+, du Tm et de l'Yb quelquefois 2+ , et du samarium et de l'europium qui sont en général 2+ mais qui existent également sous la forme 3+.

Les terres rares qui présentent plusieurs états de valence sont situées au milieu ou aux extrémités de la série. Ceci reflète la tendance des terres rares à avoir une couche 4f vide, semi-pleine ou pleine, qui est beaucoup plus stable énergétiquement.

Tableau 1.1 : Etats de valence les plus courants et configuration électronique associée pour l'ensemble des terres rares. L'état le plus fréquent est souligné, d'après [1].

Elément	Valence	Configuration électronique		
		2+	3+	4+
La	3		$4f^0$	
Ce	3, 4		$4f^1$	$4f^0$
Pr	3, 4		$4f^2$	$4f^1$
Nd	3		$4f^3$	
Pm	3		$4f^4$	
Sm	2, 3	$4f^6$	$4f^5$	
Eu	2, 3	$4f^7$	$4f^6$	
Gd	3		$4f^7$	
Tb	3, 4		$4f^8$	$4f^7$
Dy	3		$4f^9$	
Ho	3		$4f^{10}$	
Er	3		$4f^{11}$	
Tm	2, 3	$4f^{13}$	$4f^{12}$	
Yb	2, 3	$4f^{14}$	$4f^{13}$	
Lu	3		$4f^{14}$	

La terre rare présente donc en général dans un composé un seul état de valence entière. Chaque fois que la terre rare présentera simultanément deux états de valence entière distincts $4f^n$ et $4f^{n-1}$ dans un même composé on aura ce que l'on appelle un composé ou un élément à valence mixte ou intermédiaire ou fluctuante.

Les composés de valence intermédiaire homogènes (H. I. V.), qui nous intéressent plus particulièrement ici, correspondent à une valence fractionnaire microscopique au niveau de chaque atome de terre rare.

Ces composés H. I. V. sont caractérisés par la présence de niveaux 4f dans la bande de conduction : leur caractère est généralement métallique. Le niveau 4f en résonance avec les électrons de conduction s'élargit en énergie (largeur Δ) et donne un "état lié virtuel" ; un électron 4f "fluctue" avec un temps de fluctuation $\tau_F = h/\Delta$ entre un état localisé (état 4f) et un état étendu (bande de conduction 5d - 6s). Ceci se traduit par des anomalies importantes des propriétés physiques, propriétés de transport, chaleur spécifique, susceptibilité, etc. .... Ces anomalies sont beaucoup plus grandes que celles des actinides (couche 5f) et métaux de transitions (couche d), de par le caractère plus localisé de la couche 4f.

Historiquement, c'est dans le Ce α [2] puis dans l'hexaborure de samarium SmB_6 [3] que le caractère H. I. V. de la terre rare a été mis en évidence. Le caractère H. I. V. de ces terres rares a été décrit par de nombreux calculs théoriques, le premier d'entre eux [4, 5] partant du concept d'état lié virtuel introduit par Friedel [6] puis Anderson [7].

Ce sont surtout les composés du cérium et les monochalcogénures de terres rares qui présentent ce caractère H. I. V., soit à la pression ordinaire(TmSe),soit sous pression hydrostatique (SmS, SmSe, SmTe, etc. ...). Nous appellerons ces derniers pour lesquels l'état de valence peut changer avec la "pression" (ou la température) des composés de valence instable. Le plus remarquable est sans aucun doute le monosulfure de samarium SmS qui est l'objet principal de cette étude avec $SmS_{1-x}P_x$ ($x \leqslant 5$ %) et SmB_6.

Signalons pour mémoire qu'il existe d'autres composés de valence intermédiaire comme Sm_3S_4, Eu_3S_4, etc. ... [1, 8, 9, 10], qui ne sont pas des composés H. I. V. au sens où nous les avons définis et qui sont probablement des composés de valence intermédiaire inhomogène à OK (valence entière, mais changeant avec le site).

1.2 LES MONOCHALCOGENURES DE TERRES RARES : LnS, LnSe, LnTe

1.2.1 Structure cristalline - paramètre de maille - valence

Les monochalcogénures de terres rares s'obtiennent en associant une terre rare Ln à un chalcogène X (colonne VIA : S, Se, Te, de couche externe $n\,s^2\,p^4$). Les 2 électrons 6s de la terre rare sont captés par la couche np du chalcogène, plus profonde en énergie. La bande de valence est alors la couche np^6 du chalcogène, la couche 5d 6s de la terre rare formant la bande de conduction. Suivant la valence de la terre rare, un électron de la couche 4f est transféré ou non à la bande de conduction.

On obtient donc deux types de composés :

- $Ln^{3+}\ S^{2-}$ qui est métallique
- $Ln^{2+}\ S^{2-}$ qui est isolant.

Le caractère ionique de ces composés est assez marqué et se reflète dans la structure cristalline qui est toujours c.f.c. de type NaCl.

Les paramètres de maille associés à chacun de ces composés s'obtiennent dans un modèle d'empilement compact de sphères ioniques à partir des rayons ioniques de la terre rare Ln^{2+} ou Ln^{3+} et du chalcogène X^{2-}. Le paramètre de maille sera plus grand pour $Ln^{2+}\ S^{2-}$ que pour $Ln^{3+}\ S^{2-}$. En effet l'absence d'un électron dans la couche 4f se traduit par une diminution de l'écrantage du noyau par la couche 4f et donc par une diminution du volume de l'ion de l'ordre de 20%. Ceci apparaît clairement sur la figure 1.1 qui donne le paramètre de maille des monochalcogénures de terres rares.

La plupart des monochalcogénures de terres rares sont donc des composés métalliques de structure NaCl, (Ln^{3+}, S^{2-}) dans lesquels la terre rare est dans l'état trivalent. Les seules exceptions sont SmX, EuX, YbX et TmTe qui sont isolants, la terre rare étant dans l'état divalent (Ln^{2+}, S^{2-}), ainsi que TmSe qui a une valence intermédiaire [11].

Certains de ces composés peuvent exister dans un domaine de concentration important [11, 12, 13], les écarts par rapport à la stoechiométrie s'accompagnant parfois de modifications de la valence de la terre rare (c.f. § 1.8).

Il faut noter ici la particularité du thulium qui est le seul à présenter les 2 états de valence : 2+ dans TmTe et 3+ dans TmS. Quant à TmSe, son paramètre de maille lui attribue une valence intermédiaire entre 2+ et 3+, proche de 3+.

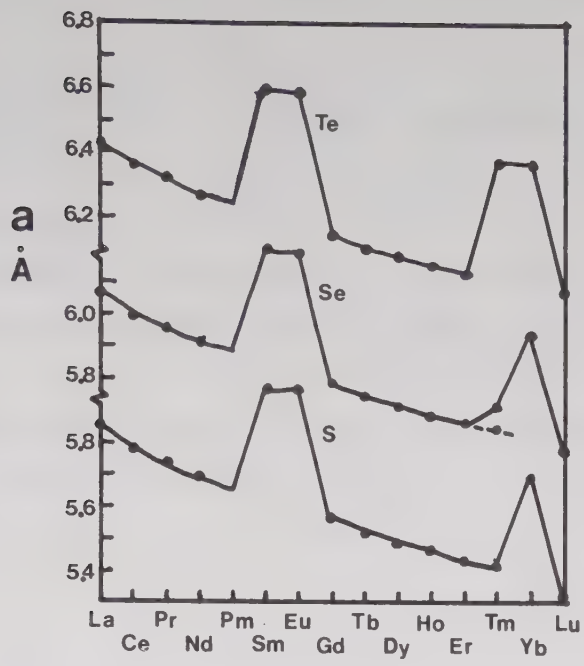


figure 1.1 : Paramètre de maille, a, des monochalcogénures de terres rares : Structure cristalline c.f.c. de type NaCl.

Il apparaît donc que la mesure du paramètre de maille sera une première indication sur l'état de valence de la terre rare dans un composé et permettra de détecter ceux qui sont susceptibles d'être dans un état de valence intermédiaire.

1.2.2 Susceptibilité magnétique statique - valence

Une autre mesure directe de l'état de valence de la terre rare sera donnée par la susceptibilité magnétique statique. En effet les propriétés magnétiques des monochalcogénures de terres rares sont directement liées à l'état d'occupation de la couche 4f, donc à la valence de la terre rare.

Si la couche 4f n'est que partiellement pleine, les contributions diamagnétique et paramagnétique de Pauli (des électrons de conduction) seront négligeables devant la susceptibilité magnétique de la couche 4f [14].

On observera alors deux types de susceptibilité, suivant que le niveau fondamental de la couche $4f^n$, déterminé par les règles de Hund, sera magnétique ($J \neq 0$), ou non magnétique ($J = 0$), J étant le moment cinétique total de la couche $4f^n$ [15] :

-i- Si J est $\neq 0$, le niveau fondamental est dégénéré magnétique et donne une susceptibilité paramagnétique de Curie-Weiss en $(T-Tc)^{-1}$ à haute température.

De la mesure de cette susceptibilité paramagnétique de Curie-Weiss à haute température on peut déduire le nombre effectif de magnétons de Bohr μ_{eff} de la terre rare et donc la valence de la terre rare [14].

-ii- Si J = 0 ($4f^6$), le niveau fondamental est non dégénéré, non magnétique et donne une susceptibilité paramagnétique de Van Vleck, indépendante de la température (tout au moins à basse température), $\chi_{v.v.} \simeq 10^{-3}$ cm^3/mole. Ceci est le cas pour SmS, SmSe et SmTe.

Donc de la mesure de la susceptibilité magnétique statique on peut déduire l'état fondamental, la valence et le nombre d'électrons de la couche 4f de la terre rare. Les résultats obtenus pour les composés de valence entière [14] sont en accord avec les mesures de paramètre cristallin et l'état métallique ou isolant correspondant.

Dans le cas de TmSe, la valeur trouvée [11] correspond à une valence intermédiaire entre 2+ et 3+. En fait TmSe est le seul composé H.I.V. pour lequel la mesure de χ soit une bonne mesure de la valence et ceci car les autres composés H.I.V. sont en général non magnétiques.

1.2.3 Ordre magnétique à basse température

A l'exception du samarium dans l'état 2+, $4f^6 - {}^7F_o$, qui a un J = 0, toutes les terres rares ont une configuration de $J \neq 0$ et seront donc susceptibles de présenter un ordre magnétique à basse température.

La dégénérescence du multiplet $^{2S+1}L_J$ est levée à basse température par le champ cristallin donnant lieu à un état fondamental qui peut être dégénéré magnétique ou non magnétique ou non dégénéré non magnétique : suivant les cas on observera ou non, une structure magnétique ordonnée à basse température.

C'est en particulier le cas pour le thulium : TmTe, TmSe et TmS s'ordonnent antiferromagnétiquement à basse température [11]. Et ceci, bien que dans le cas de Tm^{3+} il semble clairement établi que le niveau fondamental en présence du champ cristallin soit un singulet Γ_1 non magnétique ; l'interaction d'échange entre les ions de terres rares est probablement plus importante et donne lieu à l'apparition d'un ordre magnétique [11].

Il faut noter que TmSe est le seul composé de valence intermédiaire connu à ce jour à présenter un ordre magnétique à basse température.

1.2.4 Structure électronique - Structure de bande

Puisque tous les monochalcogénures de terres rares cristallisent dans la même structure cristalline, il est possible de développer un modèle unique de structure de bande. Ce modèle devra rendre compte de la variété de comportements observés allant du bon métal GdS aux semiconducteurs avec des énergies d'activation pour la conduction allant de $\simeq 0,2$ eV pour SmS à 2 eV pour EuTe par exemple.

Un tel modèle a été développé par H.L. Davis pour les monochalcogénures et les monopnictures de même structure [16]. Son calcul, non-autocohérent, est du type K.K.R. (Korringa-Kohn-Rostoker) non relativiste. Le potentiel "Muffin-Tin" utilisé, $V(r) = V_c(r) + V_{ex}(r)$ est la somme d'une contribution d'interaction coulombienne directe, $V_c(r)$ et d'une contribution d'interaction d'échange, $V_{ex}(r)$. Ces 2 contributions sont obtenues par superposition des densités électroniques d'atomes libres distribuées sur les sites du réseau, $\rho(r)$. V(r) dépend donc directement du paramètre cristallin, a. Le potentiel d'échange est du type Slater dans l'approximation d'électrons libres. Un paramètre α permet de contrôler la contribution d'échange au potentiel V(r) : $V_{ex}(r) = - 6 \alpha \left[3 \rho(r)/8\pi \right]^{1/3}$. Ce paramètre α est ajusté pour décrire correctement la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction mesurée expérimentalement.

Sur la figure 1.2 est représentée la structure de bande obtenue pour SmS : la "bande" 4f est dans la bande interdite entre la bande de valence (états 3p du soufre) et la bande de conduction (états 5d et 6s de Sm). Sa dispersion en énergie est négligeable et traduit le fait que les électrons 4f sont localisés et non pas itinérants. Les niveaux 4f doivent être conçus comme des niveaux localisés semblables aux niveaux localisés associés aux impuretés dans les semiconducteurs.

Le maximum de la bande de valence est au centre de la zone de Brillouin (point Γ) et le minimum de la bande de conduction de type 5d est en bord de zone de Brillouin au point X dans la direction $< 1, 0, 0 >$. Il y a donc trois minima équivalents, correspondants aux trois directions $< 1, 0, 0 >$, $< 0, 1, 0 >$ et $< 0, 0, 1 >$. Des calculs plus récents par une méthode légèrement différente ont donné les mêmes résultats pour SmS [17].

H.L. Davis donne également la structure de bande de SmTe, qui est similaire à celle de SmS à la seule différence que la "bande" 4f est dans la bande de valence. O.V. Farberovich trouve, quant à lui, que dans les trois cas SmS, SmSe et SmTe, la "bande" 4f est dans la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction [17]. Ce dernier résultat est plus conforme à l'expérience comme nous le verrons par la suite.

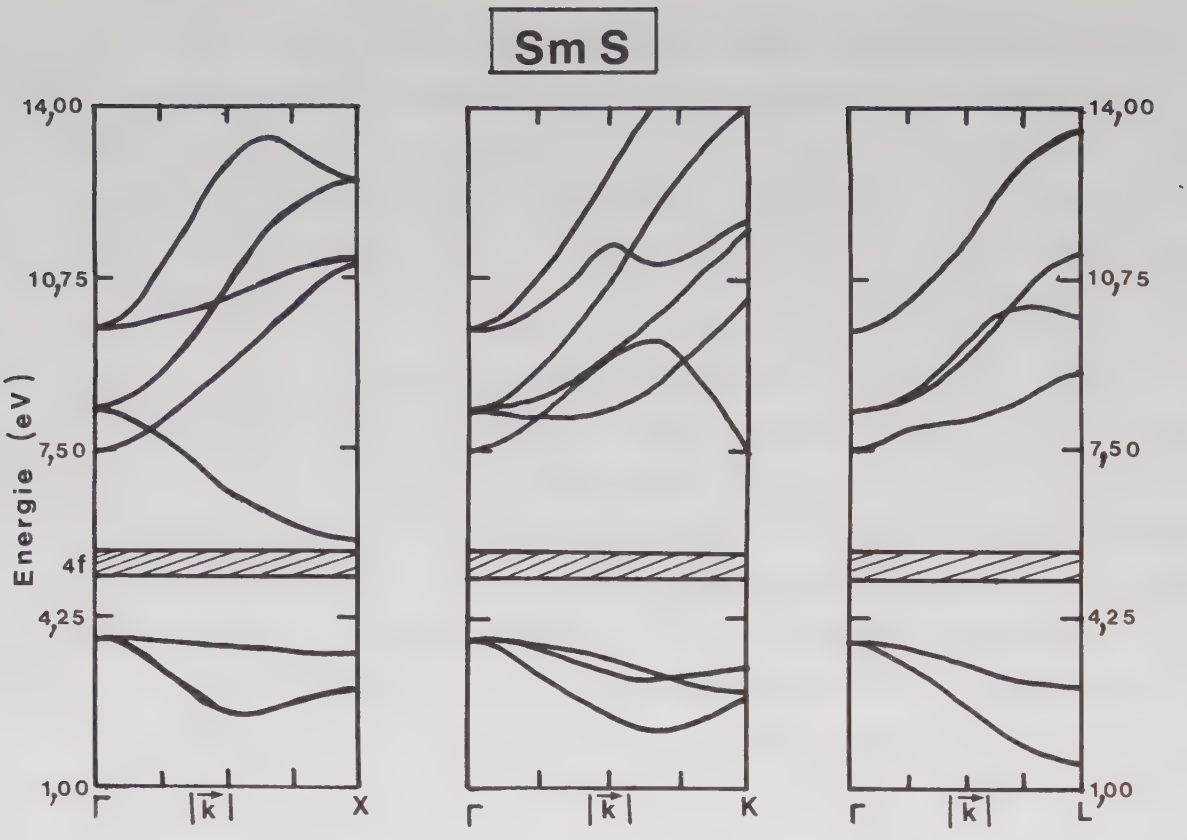


figure 1.2 : Structure de bande de SmS dans les trois directions de haute symétrie de la zone de Brillouin < 1, 0, 0 >, < 1, 1, 0 > et < 1, 1, 1 > : α = 0,871 , a = 5,97 Å, d'après H.L. Davis [16].

La fiabilité d'un tel calcul de bande est, comme l'a souligné H.L. Davis, très relative car le calcul est non relativiste et non auto-cohérent, mais surtout car les électrons 4f y sont mal décrits :

-i- La position en énergie des niveaux 4f ne peut pas être définie avec précision car elle est très sensible à la contribution d'échange au potentiel V(r) (zone hachurée sur la figure 1.2).

-ii- Une description en structure de bande n'est pas adaptée pour les électrons 4f : les fortes interactions coulombiennes directe et d'échange entre électrons dans la couche ne peuvent s'accommoder d'une description d'électrons quasi-indépendants où elles ne sont prises en compte que moyennées à travers le potentiel V(r).

-iii- Le potentiel "Muffin-Tin" utilisé est calculé à partir d'une certaine configuration électronique de la terre rare avec un nombre donné, n, d'électrons 4f et donc seuls n états 4f sont occupés. Un nombre différent d'électrons 4f conduirait à un potentiel "Muffin-Tin" différent et donc à une structure de bande différente. Ceci signifie que le processus de transfert des électrons 4f vers la bande de conduction ne concerne qu'un seul électron

par atome de terre rare [16].

Par contre la bande de conduction et la bande de valence sont bien décrites, les 2 calculs (H.L. Davis et O.V. Farberovich) donnant les mêmes résultats.

Les auteurs ont également étudié l'influence du paramètre cristallin sur la structure de bande : La réduction du paramètre cristallin se traduit par une diminution de l'énergie de bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence. Le bas de la bande de conduction se rapproche des niveaux 4f. Lorsque les états 5d et 4f seront dégénérés, il y aura délocalisation d'une fraction $\varepsilon(\varepsilon < 1)$ d'électron 4f par atome.

SmS, SmSe, SmTe, seront donc des composés de valence instable vis-à-vis de paramètres externes susceptibles de réduire leur paramètre cristallin, tels la pression, le dopage.

1.3 LES HEXABORURES DE TERRES RARES : LnB_6

Les propriétés physiques des hexaborures de terres rares sont très similaires à celles des monochalcogénures, aussi ne les décrirons-nous pas en détail.

La structure cristalline est cubique simple de type CaB_6 et peut être vue comme un réseau cubique centré avec la terre rare aux sommets du cube et un octaèdre de bore au centre du cube (figure 1.3).

Comme pour les monochalcogénures le paramètre cristallin permet de connaître l'état de valence de la terre rare dans l'hexaborure : EuB_6, YbB_6 sont divalents, SmB_6 et TmB_6 de valence intermédiaire et les autres trivalents [18].

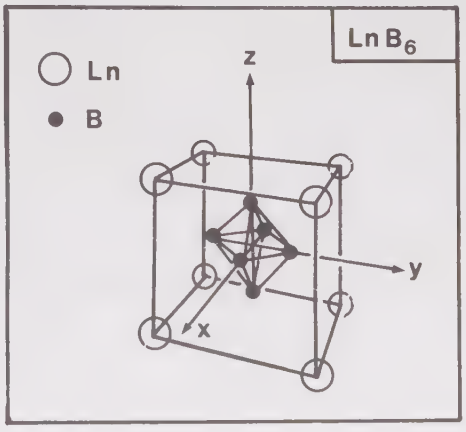


figure 1.3 : Structure cristalline des hexaborures de terres rares.

Dans les hexaborures de terres rares la molécule B_6 joue un rôle identique au chalcogène X dans les monochalcogénures ; on a un transfert de 2 électrons de la terre rare vers la molécule B_6. Ceci a été confirmé par les premiers calculs de structure de bande par la méthode des liaisons fortes [19] ; la bande de valence contient 20 états par cellule unité, les 6 atomes de bore apportent 18 électrons : les hexaborures divalents (EuB_6 et YbB_6) seront semiconducteurs et les trivalents métalliques. C'est ce qui est observé expérimentalement [20].

Cependant l'énergie de bande interdite entre le haut de la bande de valence à caractère 2p et le bas de la bande de conduction à caractère 5d au point X de la zone de Brillouin est faible, de l'ordre de quelques 0,1 eV. Les niveaux 4f sont dans la bande interdite ou dans la bande de valence quand la terre rare est divalente.

La proximité du haut de la bande de valence, des niveaux 4f et du bas de la bande de conduction va donner lieu à une hybridation de ces différents niveaux conduisant à une structure de bande très complexe. Des calculs plus réalistes, A.P.W. autocohérents, en vue de prendre en compte ces effets ont été effectués récemment [21] et permettent de mieux rendre compte des propriétés observées sans toutefois remettre en cause les grandes lignes des modèles simplifiés précédents.

1.4 COMPOSES DE VALENCE INSTABLE, CHANGEMENT DE VALENCE SOUS PRESSION : SmS

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 1.2 pour les monochalcogénures, certains de ces composés à valence stable peuvent sous l'effet de contraintes extérieures changer d'état de valence. Ce sera le cas pour toutes les terres rares qui, suivant leur environnement chimique, peuvent présenter 2 états de valence distincts (cf. tableau 1.1). Nous les avons appelés composés de valence instable ; c'est à la description de ces composés que nous allons nous attacher maintenant et plus particulièrement à SmS qui est l'objet de ce travail.

Dans ces composés, la transition est toujours isostructurale c'est-à-dire sans changement de structure cristalline et peut être soit du 1° ordre, soit du 2° ordre au sens thermodynamique et soit du type non métal-métal (SmS), soit du type métal-métal (Ce) [22].

Les monochalcogénures de terres rares divalents qui nous intéressent ici (SmS, SmSe, SmTe, TmTe, YbTe), présentent une transition de phase de type non-métal-métal. Cette transition de phase est continue et apparaît à haute pression (P > 20 kbar) sauf pour SmS où elle est du 1° ordre (discontinue) et à relativement basse pression (6,5 kbar), d'où l'intérêt suscité par SmS.

Cette transition a été mise en évidence pour la première fois par Jayaraman en 1970 [23] par des mesures de résistivité, de volume, et de paramètre cristallin en fonction de la pression. Nous allons décrire dans ce paragraphe les principaux résultats relatifs à la transition de phase observée dans SmS. Cette description ne se veut pas complète et nous renvoyons pour cela aux nombreux articles de revue sur le sujet [1, 24-27].

1.4.1 Mise en évidence expérimentale de la transition de phase dans SmS

A la pression atmosphérique, SmS est un semiconducteur de type n avec une énergie d'activation pour la conduction faible (≃ 0,2 eV) [28]. Les valeurs données pour l'énergie d'activation sont très variables de 0,03 à 0,3 eV suivant les auteurs et le type de mesure (résistivité électrique, absorption optique) [24-30]. La valeur la plus probable est ≃ 0,2 eV. La conduction de type n, les spectres d'absorption optique [29-30] et XPS [31] ont permis d'attribuer définitivement cette énergie d'activation à l'excitation des électrons des niveaux 4f vers la bande de conduction 5d-6s. La bande de valence a pu être localisée à 2,3 eV en dessous de la bande de conduction à partir de mesures d'absorption optique [30].

La transition de phase dans SmS a été observée sur un grand nombre de propriétés physiques à la température ambiante; nous n'en citerons que 4 qui mettent bien en évidence le caractère de la transition, à savoir : isostructurale, discontinue, non-métal-métal, et délocalisation d'un électron 4f.

Les figures 1.4-a et b montrent les variations de la résistivité électrique pour SmS, SmSe et SmTe (1.4-a) et de la constante de Hall R_H dans SmS (1.4-b) en fonction de la pression. La transition est discontinue avec une forte hystéresis (Pc retour ≃ 2 kbar) pour SmS et continue pour SmSe et SmTe. La résistivité ρ et la constante de Hall R_H décroissent très rapidement avec la pression pour atteindre des valeurs caractéristiques d'un état métallique : la résistivité décroît d'environ 20 mΩcm à P = 1 bar, à environ 0,1 mΩcm juste

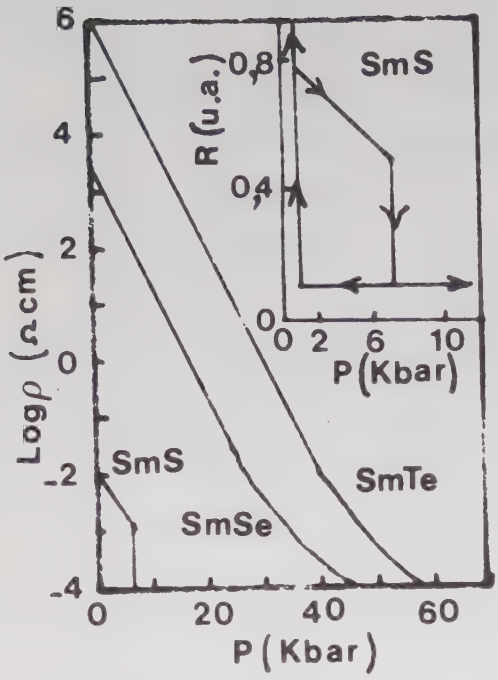


figure 1.4-a : ρ(P) pour les monochalcogénures de samarium d'après [23, 24].

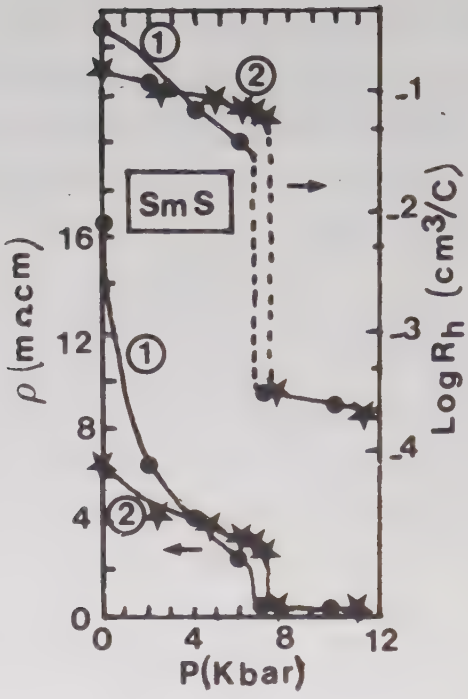


figure 1.4-b : Résistivité et constante de Hall en fonction de la pression d'après [32] (1) : SmS . (2) : $Sm_{1,08}S$.

après la transition à 6,5 kbar et le nombre de porteurs $n = 1/(R_H \cdot e^-)$ passe de 2.10^{19} à 2.10^{22} cm^{-3}. Cette dernière valeur correspond à un électron libre par cellule unité. Une analyse de la décroissance de ρ et R_H en $e^{E_a(P)/kT}$ avec $E_a(P) = E_a\ (P=0) - (\frac{dE_a}{dP})\ P$ donne une vitesse de fermeture de la bande interdite (4f-5d) de 10 meV/kbar. Des vitesses de fermeture de la bande interdite du même ordre (≃ 10 meV/kbar) ont été obtenues également pour SmSe, SmTe et YbX aussi bien en résistivité qu'en absorption optique et ont permis de conclure que la transition continue de l'état semiconducteur à l'état métallique résultait de la fermeture de la bande interdite (4f-5d) avec délocalisation d'un électron $4f^6$ dans la bande de conduction [24]. Par contre dans SmS la délocalisation d'un électron $4f^6$ à la transition peut aussi bien avoir lieu à la fermeture de la bande interdite ou avant suivant la valeur initiale de la bande interdite (0,06 eV < E_a < 0,3 eV). Il n'en reste pas moins que la transition résulte d'une décroissance de la différence d'énergie entre les niveaux $4f^6$ et la bande de conduction avec délocalisation d'un électron 4f à la transition.

Les figures 1.5-a et b montrent les variations de la réflectivité de SmS en fonction de la pression dans le proche U.V. (1.5-a) et en fonction de la longueur d'onde dans les 2 états (1.5-b). La réflectivité augmente brutalement à la transition dans la région U.V.. Le spectre à P = 1 bar est caractéristique d'un semiconducteur avec une faible reflectivité dont la structure correspond aux excitations des niveaux $4f^6$ dans la bande de conduction vues en absorption optique. Le spectre à P = 8 kbar est celui d'un métal avec une forte reflectivité (80%) dans le domaine visible et un seuil de reflectivité plasma dans l'U.V., la remontée dans la région des faibles longueurs d'onde (X) correspondant à l'absorption interbandes. Cette variation de la reflectivité se traduit par un changement de couleur de noir à doré. Ce changement a été observé visuellement pendant la transition à travers un microscope /33/.

La susceptibilité magnétique à 300K décroît brutalement à la transition (figure 1.6). Ceci correspond à une disparition partielle de la contribution Van Vleck de l'ion Sm^{2+} indiquant la délocalisation d'un électron 4f qui se traduit par le passage de la configuration $4f^6$ Sm^{2+} de J = 0, à $4f^5$ Sm^{3+} de J = 5/2 (la contribution de type Curie-Weiss de l'ion 3+ étant faible à 300K).

Une autre indication de la délocalisation d'un électron 4f est donnée par la mesure du paramètre de maille, par diffraction de rayons X en fonction de la pression (c.f. figure 1.7). Elle permet de plus d'établir le caractère isostructural de la transition /23/.

La compressibilité avant la transition est normale pour ce type de composé, mais on a une diminution du paramètre de maille importante correspondant à une diminution de 13% du volume à la transition. Une telle variation de volume ne peut s'expliquer que par le passage d'une configuration Sm^{2+} vers une configuration Sm^{3+}. Cependant la valeur du paramètre de maille dans la phase métallique, ne correspond pas à une valence de 3, mais à une valence de $\simeq$ 2,7 (a = 5,7 Å au lieu de 5,62 pour un $Sm^{3+}S$ théorique : c.f. figure 1.1).

Il semble donc que la phase haute pression de SmS soit une phase de valence intermédiaire. Comme elle correspond à une délocalisation d'un électron 4f dans la bande de conduction, on devrait avoir une phase de valence intermédiaire homogène (HIV).

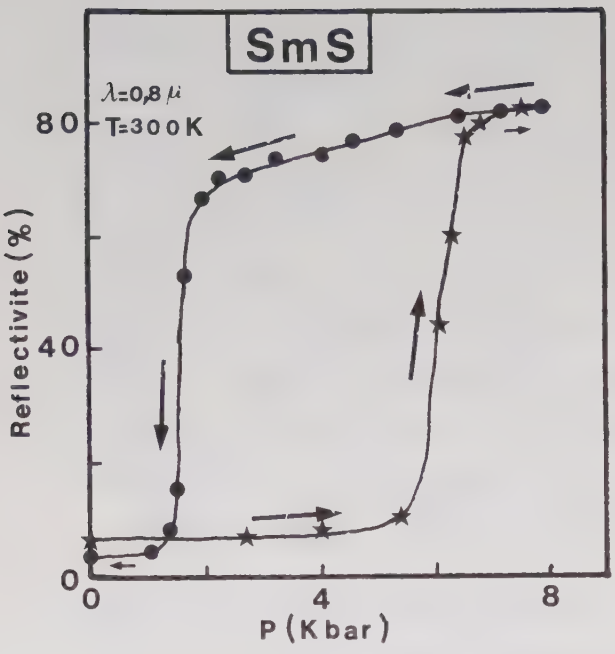


figure 1.5-a : Réflectivité de SmS en fonction de la pression à 0,8 μ d'après [33].

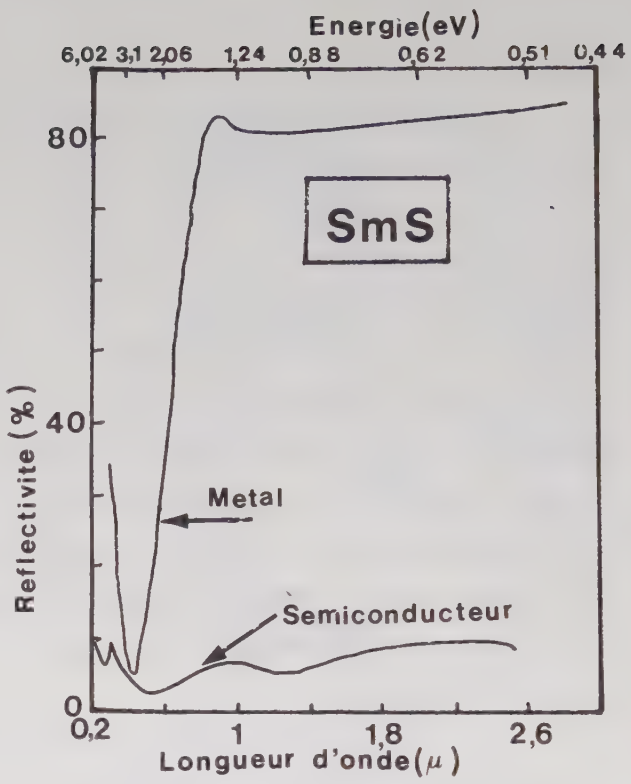


figure 1.5-b : Réflectivité de SmS dans les états métallique et semi-conducteur en fonction de la longueur d'onde d'après [33].

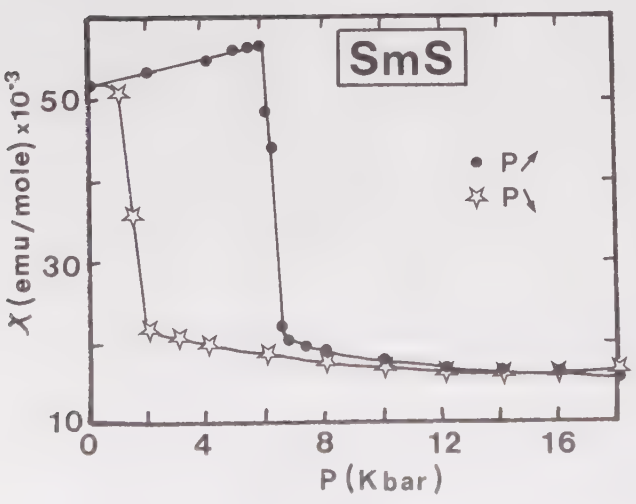


figure 1.6 : Susceptibilité magnétique de SmS en fonction de la pression d'après [34].

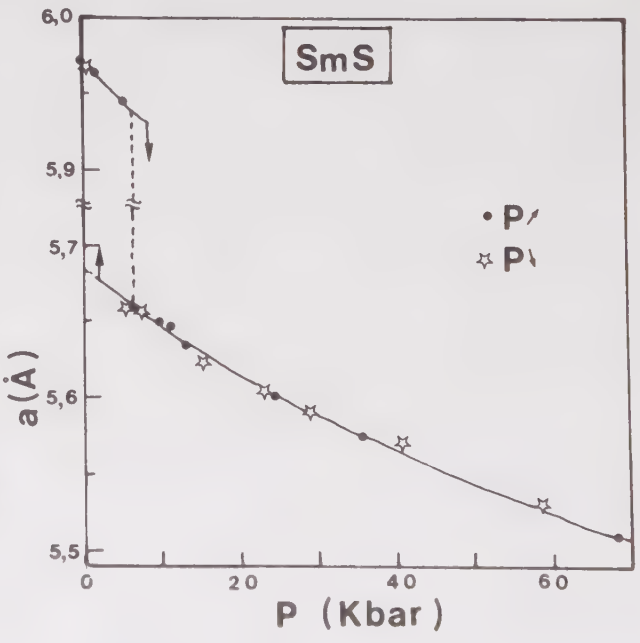


figure 1.7 : Paramètre cristallin en fonction de la pression dans SmS d'après [35].

1.4.2 Diagramme de phase de SmS

Qualitativement le diagramme de phase de SmS pour T > 300K est assez bien connu. Les courbes $T(P_c)$, donnant la pression de la transition P_c en fonction de la température ont été déterminées par différentes méthodes : analyse thermique différentielle (fig. 1.8 et 1.10), pouvoir thermoélectrique (fig. 1.9) et résistivité électrique (fig. 1.10).

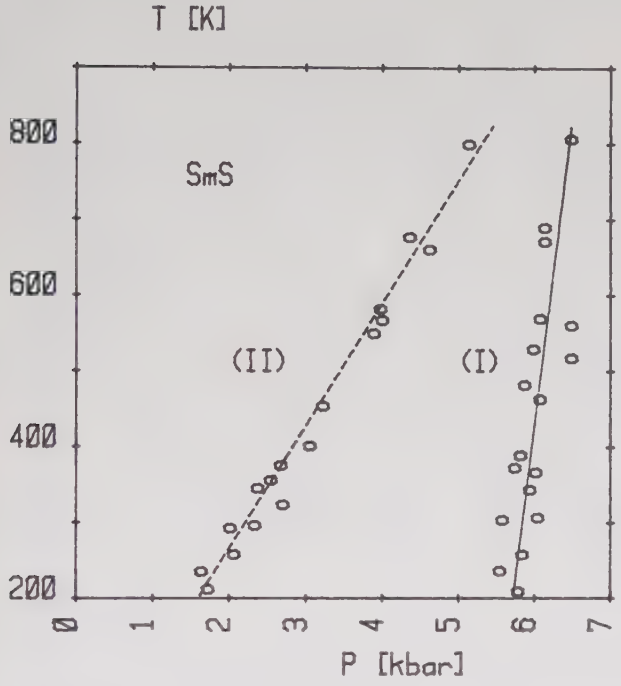


figure 1.8 : Diagramme de phase de SmS déterminé par analyse thermique différentielle : (I)-pression critique pour la transition à $P\nearrow$. (II)-pression critique pour la transition inverse à $P\searrow$, d'après /-36-/.

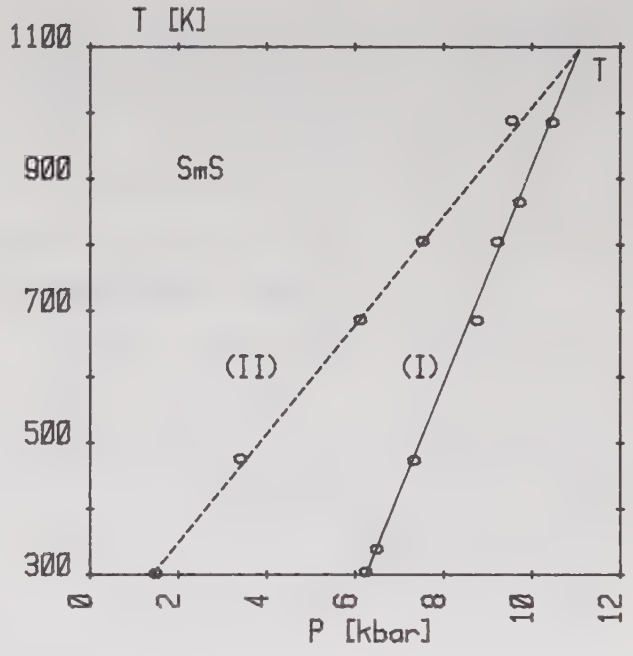


figure 1.9 : Diagramme de phase de SmS déterminé par mesure du pouvoir thermoélectrique : (I) et (II) comme pour la figure 1.8, d'après /-37-/.

La pente dT/dP_c est positive et très grande, indiquant que l'entropie de la phase H.I.V. est plus faible que celle de la phase semiconductrice à haute température (ΔV négatif et $dP_c/dT = \Delta S/\Delta V = (S_{mét.} - S_{isol.}) / (V_{mét.} - V_{isol.})$).

Les courbes $T(P_c)$ se terminent en un point critique (T sur la figure 1.9) au delà duquel la transition devient continue. Un résultat analogue avait été obtenu pour la transition γ-α du cerium sous pression ($Ce^{3+} \rightleftarrows Ce^{4+}$) /-38-/.

Cependant les valeurs de dT/dP_c, P_T et T_T varient considérablement d'un auteur à l'autre (c.f. fig. 1.8, 1.9 et 1.10 et tableau 1.2). De plus, comme on peut le voir sur la figure 1.10, la pente positive tracée par l'auteur [39] n'a pas grande signification au vu de la dispersion des points. Elle serait même négative d'après les seules mesures d'analyse thermique différentielle (triangles sur la figure 1.10).

Tableau 1.2 : dT/dP_c, P_T et T_T pour la transition de phase de SmS.

	[36]	[37]	[39]
domaine de T exploré (K)	200-825	200-1000	200-450
dT/dP_c (K/kbar)	240	170	300
T_T (K)	970	1100	-
P_T (kbar)	6,8	11	-

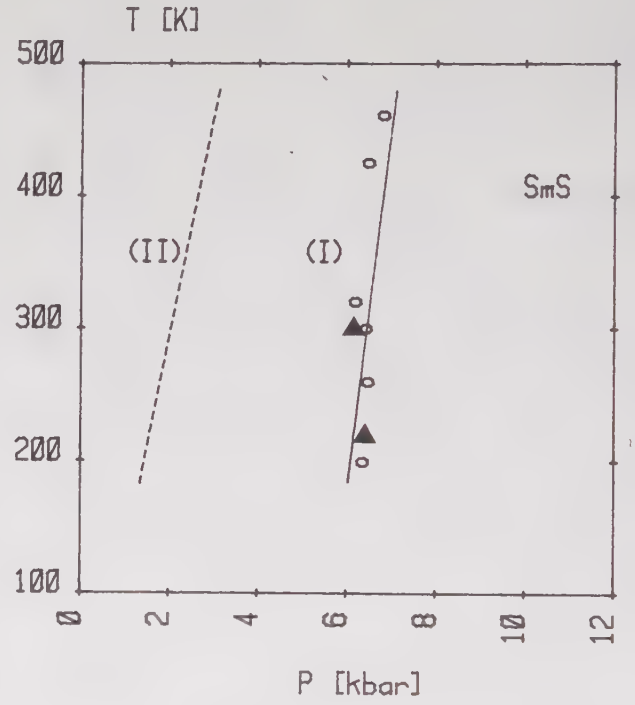


figure 1.10 : Diagramme de phase de SmS d'après [39]. (I) et (II) comme pour figure 1.8. -0- résistivité électrique, -▲- analyse thermique différentielle.

Il apparait également que pour une même température, la pression de transition mesurée, P_c, varie considérablement; par exemple les valeurs de P_c à 300K varient de 5 à 7 kbar (fig. 1.8, 1.9 et 1.10). Certains auteurs donnent même des valeurs allant jusqu'à 9,9 kbar à 300K [35].

A basse température (T < 300 K) les résultats sont peu nombreux, mais indiquent tous que la pente dT/dP_c devient négative [40 42]. Ces auteurs n'ont effectué qu'une mesure à T = 300K et à une seule température en dessous de 300K : 77K ou 4K. La forme de la courbe $T(P_c)$ n'est donc pas connue ; en particulier on ne peut pas dire à quelle température se situe le changement de pente.

Cette dispersion considérable dans les résultats expérimentaux résulte d'une part de l'utilisation d'une pression non hydrostatique, de l'utilisation de poudre de SmS et de la présence probable de défauts de structure (c.f. paragraphe 1.8) et d'impuretés. Une détermination correcte du diagramme de phase ne pourra être faite que sous pression parfaitement hydrostatique et sur des monocristaux de qualité constante.

1.5 CHANGEMENT DE VALENCE SOUS PRESSION CHIMIQUE : $SmS_{1-x}P_x$

La réduction du paramètre cristallin responsable de la transition de phase d'un état de valence entière 2+ vers un état de valence intermédiaire homogène $2+\varepsilon$ obtenue par application d'une pression hydrostatique externe peut également être obtenue par ce que l'on appelle une "pression chimique". On remplace pour cela la pression externe par une pression interne : on fait une solution solide de SmS avec un autre monochalcogénure ou un monopnicture LnX(X = P, As, Sb) de même structure NaCl, mais dont le paramètre cristallin est plus faible que celui de SmS.

Au delà d'une certaine concentration de l'élément dopant, la réduction du paramètre cristallin provoquera la transition des ions Sm vers un état de valence intermédiaire $2+\varepsilon$. On aura ainsi Sm dans un état de valence intermédiaire à la pression atmosphérique, ce qui facilitera énormément l'étude des propriétés physiques de l'état de valence intermédiaire de Sm. En fait cette simplification n'est qu'apparente; l'élément dopant n'a pas pour seul effet de se substituer à la pression externe et contribue aux propriétés physiques du composé.

Cette méthode d'obtention de l'état de valence intermédiaire de Sm est bien sûr possible grâce à la miscibilité parfaite des monochalcogénures et des monopnictures de terres rares sans modification de la structure cristalline et sans, apparemment, de phénomène de mise en ordre.

Les cas les plus favorables sont bien sûr ceux pour lesquels la terre rare est trivalente dans le composé utilisé pour faire la solution solide. Les possibilités sont immenses, aussi ne retiendrons-nous que les solutions solides ternaires qui sont les plus simples et qui ont été les plus étudiées. Elles sont de deux types, soit que la substitution ait lieu sur la terre rare (Sm), soit sur le chalcogène (S) :

-i- $Sm_{1-x}\ Ln_x\ S$ où Ln est une terre rare trivalente dans LnS, par exemple Ln = Gd, La, ou même Y.

-ii- $Sm\ S_{1-x}\ X_x$ où X est un élément de la colonne Va (P, As, Sb) pour lesquels Sm est toujours trivalent dans SmX.

Dans tous ces composés, au delà d'une certaine concentration critique x_c de l'élément dopant Ln (ou X) on obtient une phase dans laquelle Sm est dans un état de valence intermédiaire.

Ce changement de valence de Sm à la concentration critique est caractérisé par une brutale modification de l'ensemble des propriétés physiques du composé : susceptibilité magnétique, propriétés de transport, changement de couleur de noir à doré, reflectivité, réduction du paramètre cristallin, etc... [24-27, 39, 43-46].

Une des caractéristiques essentielles de ces composés de valence intermédiaire de Sm ($x > x_c$) est qu'ils présentent dans un domaine limité de concentration, $x_c < x < x_{lim.}$, des transitions en fonction de la température :

-i- quand on les refroidit à partir de la température ambiante, ils présentent une transition du 1° ordre explosive.

-ii- quand on les chauffe toujours à partir de la température ambiante, ils présentent une transition continue du 2° ordre.

Ces transitions sont caractérisées par un changement du paramètre cristallin et un changement de couleur de doré à noir, et correspondent à une relocalisation partielle de l'électron 4f de Sm [24, 46]. On obtient ainsi le diagramme de phase (T, x) représenté sur la figure 1.11, dans le cas de $Sm_{1-x}\ Gd_x\ S$ par exemple.

Comme pour le diagramme de phase (T, P) de SmS, la limite de phase est très abrupte et se termine par un point critique à haute température (ligne pointillée sur la figure), point au delà duquel on passe d'un état de valence à l'autre d'une manière continue. On observe également à basse température un changement de signe de la pente dT/dx.

Dans le cas de $Sm_{1-x}\ Gd_x\ S$ la phase de basse température (B' sur la figure 1.11) pour $0,16 < x < 0,28$ qui résulte d'une transition du 1° ordre, a un paramètre cristallin plus faible que celui de la composition 15% à 4K ($15\% < x_c$), indiquant que la relocalisation de l'électron 4f n'est que partielle et que cette phase est donc différente de la phase noire (B) de valence entière. Cependant la limite de phase B B' n'a pas pu être mise en évidence, ce qui indique que la ligne doit être très verticale [24, 43].

Arguant de l'équivalence pression composition, certains auteurs [1, 24] estiment qu'une telle phase existe peut-être dans SmS. Cependant ceci n'a jamais été vérifié ou infirmé expérimentalement pour l'instant.

Dans les composés du type $Sm\ S_{1-x}\ X_x$ (X = As, P, Sb), la transition n'est pas due uniquement à l'effet de taille. En effet les pnictures sont

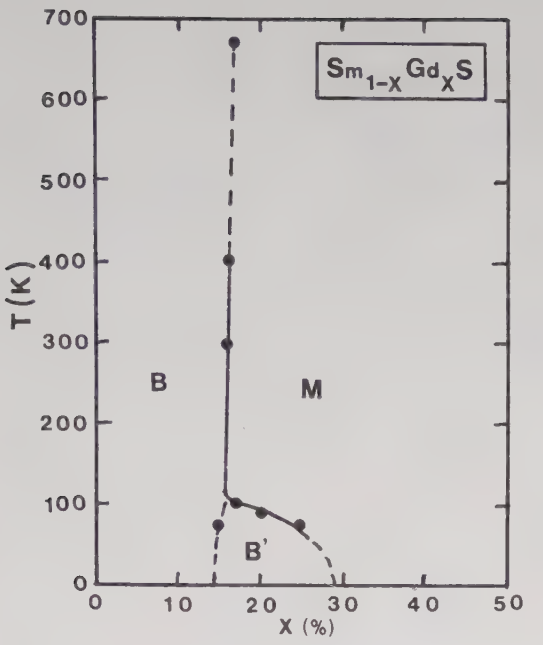


figure 1.11 : Diagramme de phase (T, x) de (Sm_{1-x} Gd_x S) d'après [24].

trivalents, ils apportent un électron de moins que les chalcogènes. L'électron nécessaire pour remplir les états de la bande de valence sera pris au samarium. On aura donc des transitions locales $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$, autour de chaque ion P (ou As, Sb) qui seront un facteur d'accélération de la transition, alors que dans Sm_{1-x} Ln_x S l'électron de conduction apporté par Ln^{3+} est un facteur de décélération de la transition car il repousse le niveau de Fermi ε_F vers les plus hautes énergies.
F. Holtzberg et al. [45] ont les premiers mis cet effet en évidence dans le système Sm S_{1-x} As_x; nous le décrirons dans le cas de Sm S_{1-x} P_x, dont nous avons étudié les propriétés de transport (c.f. chap. 2 et 4).

La substitution du soufre par le phosphore dans SmS, provoque la transition vers l'état de valence intermédiaire quand la concentration en phosphore vaut $\simeq 5\%$ [47]. La maille s'effondre, le volume diminue de 10%, la couleur change de noir à doré, mais la symétrie reste cubique à faces centrées (figure 1.12). La valence est de 2,8-2,5 juste après la transition et augmente avec la concentration jusqu'à 3 quand on va vers SmP [47-50].

Le phosphore dont la configuration externe est $3s^2$ $3p^3$ a besoin de 3 électrons pour compléter sa couche externe, soit un de plus que le soufre. On s'attend donc à ce que chaque phosphore fasse transiter un ion Sm de l'état normal 2+ dans la matrice Sm^{2+} S^{2-} vers l'état Sm^{3+}. Sur la figure 1.12 ont été tracées les variations expérimentales du paramètre cristallin a_o en fonction de la concentration en phosphore x dans le système Sm S_{1-x} P_x et les variations théoriques obtenues en appliquant la loi de Vegard dans chacune des 3 hypothèses suivantes :

-1- Tous les samarium sont 3+ : $n(Sm^{3+}) = 1$.

-2- Chaque phosphore induit un Sm^{3+} et l'électron libéré va occuper le trou correspondant au phosphore de la bande de valence : $n(Sm^{3+}) = x$.

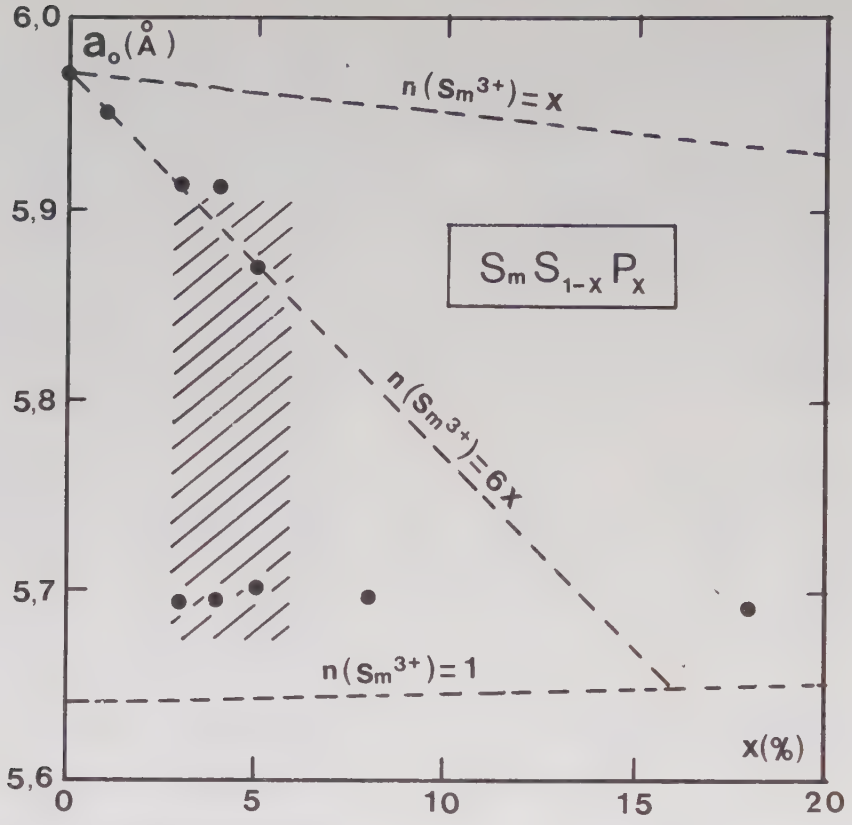


figure 1.12 : Paramètre de maille du système Sm S_{1-x} P_x en fonction de la concentration x mesuré par J. P. Sénateur.

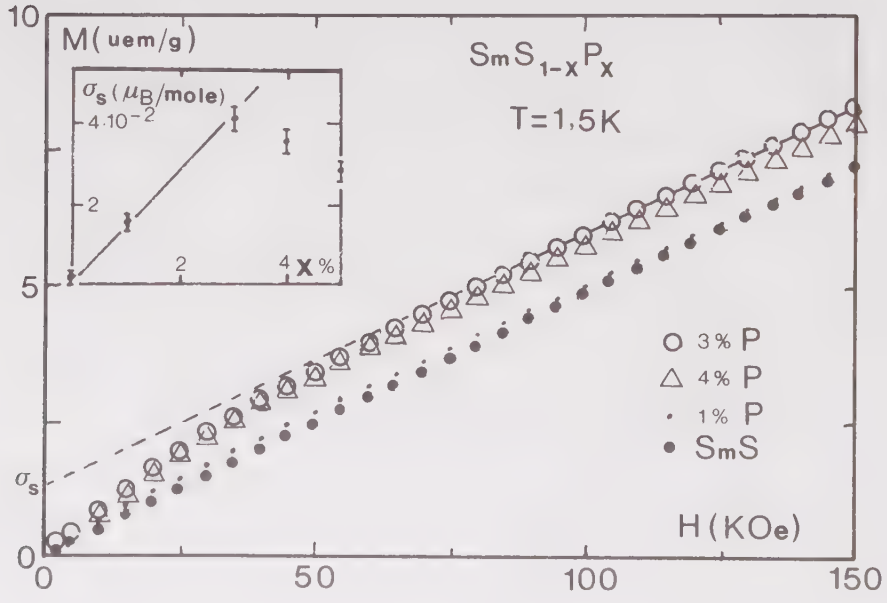


figure 1.13 : Aimantation en fonction du champ magnétique à T = 1,5K pour Sm S_{1-x} P_x. Encadré : moment à saturation σ_s de la composante saturable en fonction de la concentration d'après /49/.

-3- Les six samarium premiers voisins de chaque phosphore transitent dans l'état 3+ avec libération de 6 électrons dont un seul est capté par la bande de valence : $n(Sm^{3+}) = 6\ x$.

Comme on peut le voir sur la figure 1.12, les points expérimentaux pour $x < x_c \simeq 5\%$, sont parfaitement bien décrits par la droite $n(Sm^{3+}) = 6\ x$. Il semble donc que la solution symétrique, avec transition simultanée des 6 premiers voisins samarium à l'état 3+ soit effectivement réalisée.

Ceci a été confirmé par des mesures de moment magnétique. Comme on peut le voir sur la figure 1.13, à la composante de Van Vleck de Sm^{2+} proportionnelle au champ se superpose une composante qui se sature aux environs de 50 kOe. La valeur à saturation σ_s est proportionnelle à la concentration en phosphore (pour $x \lesssim 3\%$) et vaut $1,3 \pm 0,1\ \mu_B$/at % P. Cette valeur est approximativement 6 fois la valeur attendue pour le moment de l'état fondamental Γ_7 de Sm^{3+} : $0,24\ \mu_B$. Les six ions Sm^{3+} premiers voisins de chaque phosphore forment donc des amas superparamagnétiques. Au delà de 3% le moment à saturation σ_s diminue. Cette limite de 3% correspond au seuil de percolation ($\simeq$ 20% Sm^{3+}) au delà duquel les amas ne sont plus isolés, un ion Sm^{3+} pouvant appartenir à 2 ou plusieurs amas.

Pour les concentrations inférieures à la concentration critique $x_c \simeq 5\% - 6\%$, le système $Sm\ S_{1-x}\ P_x$ est donc un composé de valence mixte inhomogène : les six premiers voisins Sm de chaque phosphore sont dans un état de valence 3+ et forment des amas superparamagnétiques. Les autres samarium de la matrice sont dans l'état 2+. A chaque phosphore introduit est associé la délocalisation de 6 électrons 4f dont 1 seul est capté par la bande de valence.

Dans $Sm\ S_{1-x}\ As_x$, F. Holtzberg et al. [45] ont montré, par des mesures de propriétés de transport électroniques que ces 5 électrons restaient localisés au voisinage de chaque amas et ne participaient pas à la conduction dans la bande de conduction 5d. Nous verrons au chapitre 2 qu'il en est de même pour $Sm\ S_{1-x}\ P_x$ ($x \lesssim 5\%$).

1.6 PROPRIETES SPECIFIQUES DE SmS DANS SA PHASE HAUTE PRESSION H. I. V.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.4, les variations, à la transitions de phase, de la résistivité électrique, de la constante de Hall, de la susceptibilité magnétique, du paramètre cristallin et de la réflectivité indiquent que cette transition se fait vers un état de valence intermédiaire métallique correspondant à la délocalisation partielle d'un électron 4f dans la bande de conductions 5d-6s. On devrait donc avoir une phase de valence

intermédiaire homogène. Dans ce paragraphe nous allons décrire les propriétés spécifiques de cette phase de valence intermédiaire métallique de SmS.

1.6.1 Spectroscopie Mössbauer : évidence du caractère H. I. V.

Le déplacement isomérique δ de la spectroscopie Mössbauer est une mesure microscopique de la densité de charge électronique (essentiellement s) sur le noyau Mössbauer de terre rare. De par son écrantage du noyau, la présence d'un électron supplémentaire dans la couche 4f va diminuer la densité électronique s sur le noyau et donc modifier δ : on aura des déplacements isomériques δ différents suivant l'état de valence de la terre rare.

On n'observe dans SmS qu'un seul déplacement isomérique δ [52]. Ce déplacement isomérique δ correspond à une valence de 2+ à la pression atmosphérique et change à la pression de transition pour une valeur intermédiaire entre celles attendues pour une valence de 2+ et 3+ et correspondant à une valence de l'ordre de + 2,7 (c.f. fig. 1.14).

La phase haute pression de SmS est donc une phase H. I. V.. Des résultats identiques ont été obtenus sur SmB_6, $Sm_{1-x}\,Gd_x\,S$, etc. ... [51-54].

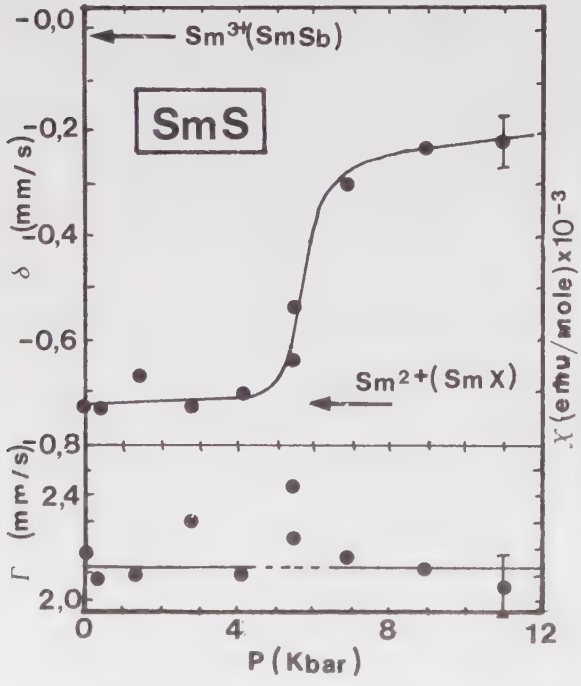


figure 1.14 : Déplacement isomérique δ et largeur de raie Γ de la résonance Mössbauer de Sm^{149} dans SmS en fonction de la pression d'après [52].

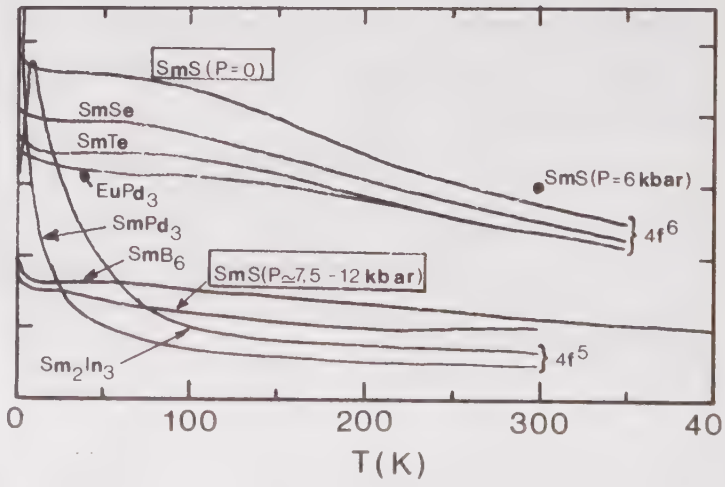


figure 1.15 : Susceptibilité magnétique de SmS en fonction de la température dans les 2 phases comparée à celles de quelques composés 2+ et 3+ de Sm d'après [34].

1.6.2 Propriétés magnétiques de l'état H. I. V.

Si on admet que cet état H. I. V. correspond à un mélange des deux configurations Sm^{2+} de J = 0 et Sm^{3+} de J = 5/2, la susceptibilité magnétique devrait alors être la somme pondérée par le rapport des valences d'une susceptibilité de Van Vleck indépendante de la température et d'une susceptibilité de type Curie-Weiss en $(T-Tc)^{-1}$ conduisant à une divergence de la susceptibilité à basse température avec apparition possible d'un ordre magnétique (la dégénérescence du multiplet de base $^6H_{5/2}$ de l'ion Sm^{3+} est levée par le champ cristallin en un doublet magnétique fondamental Γ_7 et un quadruplet Γ_8 distant de 13 meV [40]).

Comme on le voit sur la figure 1.15, ni SmS ni SmB_6 ne présentent de divergence de la susceptibilité ou d'anomalie indiquant l'apparition d'un ordre magnétique à basse température contrairement aux composés de Sm purement 3+. On observe au contraire une saturation de la susceptibilité à une valeur de l'ordre de 40% de la susceptibilité de Sm^{2+} S^{2-}. Tout se passe comme si le moment magnétique des ions Sm^{3+} n'existait pas à basse température dans les composés H.I.V. Ceci est vrai pour tous les composés H.I.V. connus à ce jour, sauf TmSe pour lequel on observe un ordre magnétique à basse température (c.f.§ 1.2.3).

Ceci a été confirmé par des mesures de diffraction inélastique de neutrons en fonction de la pression [40]. La raie magnétique correspondant à l'excitation du niveau fondamental $^7F_0$ vers le 1° état excité $^7F_1$ de Sm^{2+} (36 meV) disparait à la transition et dans l'état métallique il n'apparait aucune raie magnétique à 13 meV correspondant à l'excitation Γ_7-Γ_8.

Le couplage des niveaux localisés 4f et des niveaux étendus de la bande de conduction se traduit donc par une modification importante de la structure électronique de la couche 4f. Les propriétés magnétiques ne peuvent plus être décrites dans un modèle atomique de moments localisés couplés par des interactions d'échange. La situation est analogue au cas des impuretés magnétiques diluées dans les métaux normaux, qui est bien décrit dans le modèle d'état lié virtuel de Friedel-Anderson [6, 7] : il n'y a pas de moment magnétique localisé si le niveau lié virtuel est juste en-dessous du niveau de Fermi. Ce qui est bien le cas ici à la différence près qu'on a, non pas un système dilué, mais un réseau périodique d' "impuretés" magnétiques.

1.6.3 Chaleur spécifique de la phase H. I. V.

La chaleur spécifique de la phase H. I. V. de SmS a été mesurée par S. D. Bader entre 0,3 et 20K [41]. Comme on peut le voir sur la figure 1.16 elle ne suit pas une loi simple en $\gamma T + AT^3$. Des résultats identiques ont été observés sur SmB_6 [55] et TmSe dans sa phase paramagnétique [56]. Elle est anormalement élevée ce qui indique clairement la présence des niveaux 4f au niveau de Fermi.

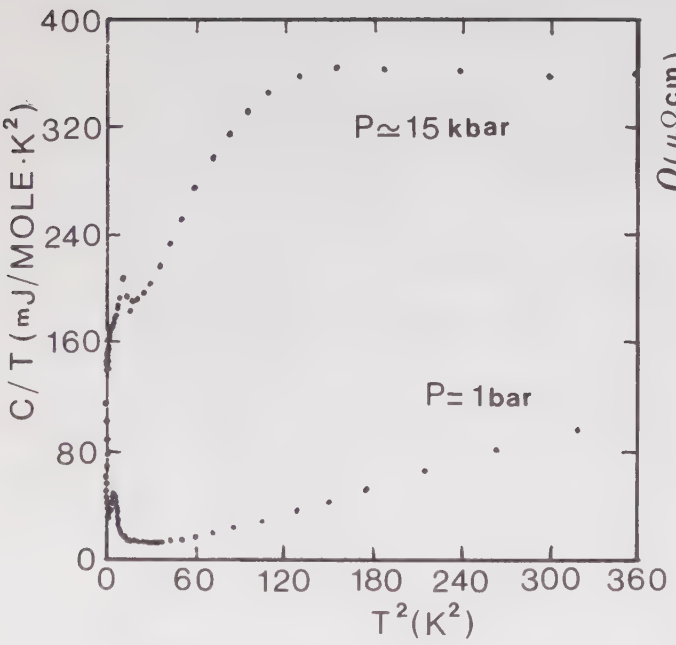


figure 1.16 : Chaleur spécifique C en fonction de la température dans une échelle $C/T = f(T^2)$ à P = 1 bar et P = 15 kbar d'après [1] et [41].

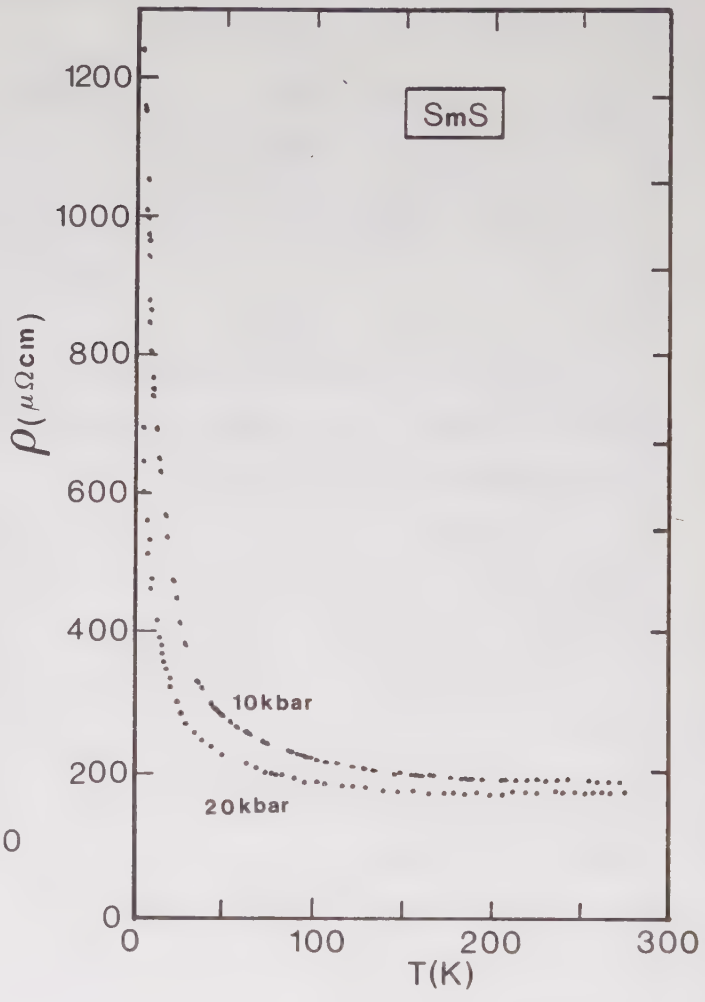


figure 1.17 : Résistivité électrique de SmS métallique en fonction de la température à 10 et 20 kbar, d'après [41].

1.6.4 Résistivité électrique de la phase H. I. V.

Une autre propriété remarquable de la phase H. I. V. métallique de SmS est la forte remontée de la résistivité électrique observée à basse température (figure 1.17). Elle peut s'interprêter dans un modèle d'état lié virtuel comme un pic très haut et très étroit de résistivité dû aux fluctuations de spin à très basse température [57]. Cependant un tel comportement de la résistivité électrique à basse température a également été observé dans les composés H. I. V. voisins SmB_6 [58] et TmSe [11] et il est généralement admis maintenant que dans ces composés cela résulte d'un comportement semi-conducteur avec une faible bande interdite d'hybridation f-d [59 - 62].

Dans le cas de SmS, l'absence de résultats expérimentaux plus complets, en particulier de mesures de la constante de Hall, ne permet pas de donner une explication définitive.

1.6.5 Spectres X P S et d'absorption X

Le caractère de valence intermédiaire homogène de ces composés de terres rares a également été largement étudié en spectroscopie de photoémission de rayons X (X P S) [31, 48, 63 - 65]. On a en général observé deux raies avec une structure dans le spectre de photoémission correspondant aux deux configurations Sm^{2+} ($4f^6$) et Sm^{3+} ($4f^5$) pour les composés du samarium. La figure 1.18 illustre la différence entre les spectres X P S d'un composé H. I. V. (SmB_6) et un composé "normal" (GdB_6). Dans le premier cas les deux raies correspondant aux deux configurations $4f^6$ et $4f^5$ sont clairement visibles, alors qu' une seule raie correspondant à la configuration $4f^7$ a été observée dans le deuxième cas.

La présence des deux configurations ioniques $4f^6$ et $4f^5$ dans les spectres X P S a été interprétée par Hirst [66, 67, 68] comme résultant de fluctuations temporelles entre les deux configurations ioniques conduisant à un état de valence intermédiaire homogène : les deux structures sont bien séparées dans le spectre X P S car le temps de mesure X P S ($\simeq 10^{-16}$ s) est plus court que le temps de fluctuation de valence interconfigurationnel h/Δ (typiquement 10^{-12} - 10^{-13} s dans TmSe mesuré par diffusion de neutrons [69]), contrairement à la mesure Mössbauer avec un temps $\tau_M \simeq 10^{-9}$ s [53, 54].

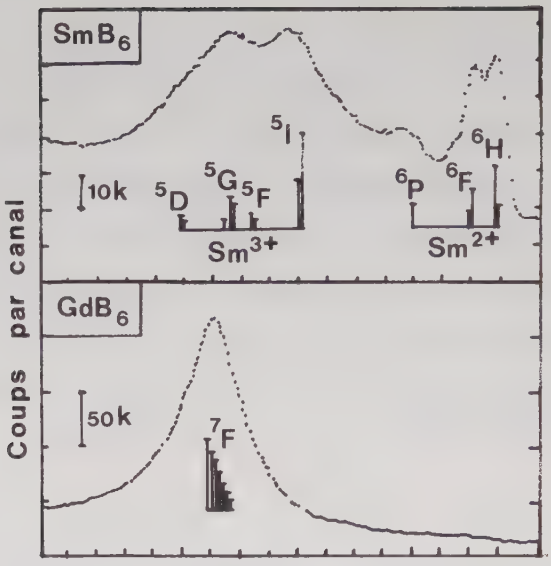


figure 1.18 : Spectres X P S des multiplets 4f dans SmB_6 et GdB_6 d'après [65].

Des résultats similaires avec deux seuils d'absorption X correspondant aux deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ ont été obtenus sur ces composés H. I. V. dans des expériences de seuil d'absorption X sur les couches électroniques profondes (K, L) [50, 70, 72].

La forte variation de volume à la transition ($\Delta V/V \simeq 13$ %) suggère qu'il peut y avoir un fort couplage entre ces fluctuations de valence et le réseau. On a effectivement observé dans les spectres de phonons de ces composés H. I. V. une réduction anormale des fréquences de vibrations longitudinales qui a été associée aux fluctuations de valence [73, 74, 75]. Cette possibilité de couplage entre le réseau et les fluctuations de valence est actuellement très étudiée en EXAFS [71, 72] et en diffusion de neutrons [69] et les premiers résultats d'EXAFS sur TmSe [72] et $Sm_{0,75}Y_{0,25}S$ [71] sont interprétés comme suit : le couplage entre les fluctuations de charge des ions de terre rare et les phonons est faible et les chalcogènes voisins sont dans une position moyenne.

1.6.6 Paramètre de maille et modification de la valence

Sur la figure 1.7, on voit que, aux environs de 20 kbar, le paramètre cristallin de SmS H. I. V., a, vaut 5,62 Å. Cette valeur de a correspond

à une valence théorique de 3+ obtenue par extrapolation des variations du paramètre cristallin des monochalcogénures avec le numéro atomique de la terre rare (figure 1.1). Cependant ni la susceptibilité magnétique, ni la réflectivité optique, ni le paramètre cristallin ne présentent d'anomalie en fonction de la pression, indiquant le passage de l'état H. I. V. à l'état 3+ [35]. Donc si le passage de l'état H. I. V. à l'état 3+ se produit réellement aux environs de 20 kbar il se fait sans modification importante de ces propriétés physiques.

La valence peut également être modifiée par la température comme on l'a observé dans SmB_6 [70]. Cette modification de la valence avec la température est toujours accompagnée d'une dilatation thermique anormale [24, 70]. Dans SmS H. I. V. la dilatation thermique du réseau est normale entre 85 et 300K [40]. Il semble donc que dans SmS H. I. V. la valence ne soit pas modifiée par la température tout au moins entre 85 et 300K.

1.7 DESCRIPTION THEORIQUE DES COMPOSES DE VALENCE INSTABLE

Les propriétés spécifiques des composés de terres rares de valence instable sont liées aux électrons 4f, aux électrons de conduction 5d-6s, à leurs interactions réciproques et aux interactions avec le réseau (variation du volume à la transition). Un nombre considérable de modèles théoriques ont été développés pour décrire ces composés et nous renvoyons aux différents articles de revue pour une présentation extensive de l'ensemble de ces modèles [76, 77, 78, 79]. Nous nous limiterons ici aux deux types de modèles les plus utilisés, à savoir les modèles de type "état lié virtuel" qui historiquement ont été appliqués les premiers aux terres rares H. I. V. et les modèles ioniques.

Dans les premiers, qui sont des modèles à un électron, l'hybridation f - d est traitée exactement et les interactions de Coulomb et d'échange le sont dans l'approximation de Hartree-Fock. Dans les seconds, au contraire la structure ionique interne des niveaux 4f est privilégiée et l'hybridation f-d est traitée ensuite comme une perturbation.

1.7.1 Modèle d'état lié virtuel ou d'Anderson à une impureté

Expliquons ici très brièvement le modèle d'état lié virtuel appliqué au cas SmS, dans le cas simple sans dégénérescence orbitale pour le niveau 4f

et sans couplage avec le réseau. De plus le métal (ou composé) de terre rare est traité comme une collection d'"impuretés" isolées. On a donc un Hamiltonien d'Anderson à une impureté qui s'écrit avec les notations habituelles [7] :

$$H = \sum_{\vec{k},\sigma} E_{\vec{k}}\, C^{*}_{\vec{k},\sigma}\, C_{\vec{k},\sigma} + E_o \sum_{\sigma} a^{*}_{i\sigma}\, a_{i\sigma} + U\, n_{i\uparrow}\, n_{i\downarrow}$$

$$+ \sum_{\vec{k},\sigma} (V_k\, a^{*}_{i\sigma}\, C_{\vec{k}\sigma} + \text{h. c.}) \qquad (1)$$

avec U répulsion coulombienne entre deux électrons de spins opposés sur le même site de l'ordre de 1 à 5 eV, grand devant $V_k \simeq 10^{-1}$ eV.

Cet Hamiltonien sera asymétrique pour décrire une valence intermédiaire avec dans le cas de SmS :

$$E_o < E_{\vec{k}=0} < E_o + U \simeq E_F < E_{\vec{k}=0} + D$$

où D est la largeur de la bande de conduction et E_F le niveau de Fermi (c.f. figure 1.19-a).

L'hybridation V_k va élargir le niveau localisé, donnant un niveau lié virtuel de largeur à mi-hauteur Δ : $\Delta = \pi \mid V_k \mid^2 \rho(E_F)$ où la densité d'état de la bande de conduction est supposée indépendante de l'énergie au voisinage de E_F [6, 7].

Puisque $V_k \ll U$, on aura également $\Delta \ll U$. Le niveau Eo qui est loin du niveau de Fermi ne sera pas modifié. Quant au niveau Eo + U, qui est proche du niveau de Fermi, son élargissement Δ va se traduire par des transitions de l'électron du niveau localisé Eo + U au niveau de Fermi dans la bande de conduction à la fréquence Δ/h. Le nombre d'électrons sur le niveau localisé va donc fluctuer entre 2 et 1 à une fréquence $\simeq \Delta/h$, le nombre moyen d'occupation du niveau étant déterminé par la position du niveau de Fermi par rapport à Eo + U (figure 1.19-a).

Donc tant que $\mid E_F - Eo - U \mid \gtrsim \Delta$, l'Hamiltonien d'Anderson asymétrique décrira un état de valence intermédiaire homogène entre une configuration magnétique (niveau simplement occupé) et une configuration non magnétique (niveau doublement occupé).

Si au contraire on a $E_o + U - E_F$ grand devant Δ de l'ordre de 5 à 10Δ (avec toujours $E_F - E_o \gg \Delta$), c'est-à-dire quand le niveau $E_o + U$ est au dessus du niveau de Fermi et loin par rapport à Δ (figure 1.19-b) on montre alors que l'on a un régime de type Kondo. Le niveau est magnétique (simplement

occupé). On peut définir une température de Kondo T_K, comme dans le cas Anderson symétrique U >> Δ. Pour T << T_K, on a un fort couplage entre les électrons de conduction et le niveau localisé, conduisant à un blocage du moment magnétique, et pour T >> T_K, on a un régime de moment localisé [80-84].

Si enfin on a Eo + U - E_F >> Δ et E_F - Eo >> Δ on a un régime purement ionique.

On devrait avoir dans SmS H. I. V. la succession de ces trois états par application d'une pression croissante (cf paragraphe 1.6.6 et chapitre 3 paragraphe 4).

Ce type de modèle est surtout adapté pour la description de l'état H. I. V. et a permis d'expliquer au moins qualitativement la plupart des propriétés des composés H. I. V. : chaleur spécifique, résistivité électrique, susceptibilité magnétique [80-84, 57].

Un tel modèle à une impureté est certainement valable à haute température, où la température va détruire toute possibilité d'hybridation cohérente constructive entre les niveaux localisés. Cependant à basse température sa validité est certainement moins grande et de nouveaux effets peuvent apparaître en relation avec l'hybridation cohérente des niveaux localisés (ouverture d'une bande interdite d'hybridation ?).

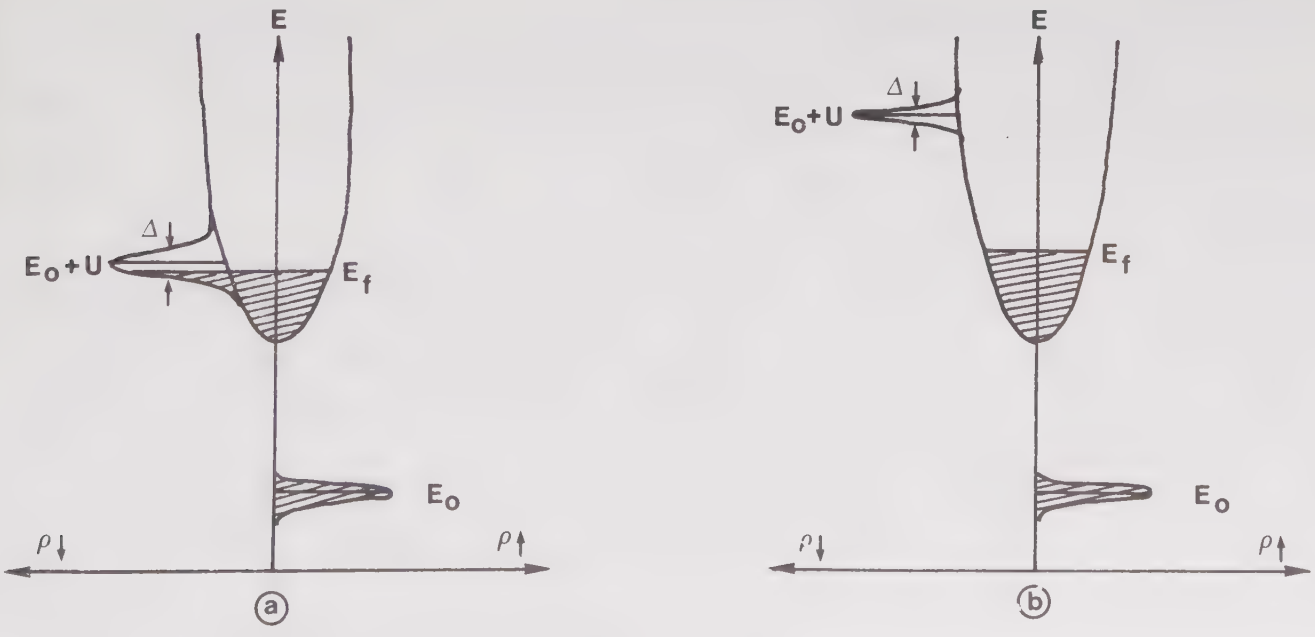


figure 1.19 : Densités d'états dans le modèle d'Anderson asymétrique :
-(a)- Valence intermédiaire : $|E_F - Eo - U| \lesssim \Delta$
-(b)- Régime Kondo : Eo + U - E_F > Δ, ≃ 5 à 10 Δ, E_F - Eo >> Δ.

1.7.2 Modèle de "Fluctuations entre configurations" (ICF) ou ionique de Hirst

Dans ce modèle l'accent est mis sur la structure interne des niveaux 4f, déterminée par les interactions de Coulomb, le couplage spin orbite et le champ cristallin. C'est donc un modèle ionique qui a été initialement développé par Hirst [66 - 68], auquel nous renvoyons pour une description détaillée. Comme dans les modèles d'état lié virtuel le réseau est supposé rigide. L'hybridation V_k est faible devant la répulsion coulombiennne U et l'énergie moyenne s'écrit donc NE(n) pour un cristal de N atomes avec :

$$E(n) = Eo\ n + 1/2\ U\ n(n-1) + E^{S-O}_{(n)} + E^{C-F}_{(n)} \qquad (2)$$

où n est le nombre d'électrons 4f, E^{S-O} l'énergie de couplage spin-orbite, E^{C-F} l'énergie de champ cristallin et avec U ≃ 1 à 5 eV >> $E^{S-O}_{(n)}$ et $E^{C-F}_{(n)}$. E(n) varie donc essentiellement paraboliquement avec n.

Dans l'ion isolé, il existe en général une valeur de n qui minimise E(n). S'il n'y avait pas d'états de bande, les ions seraient dans un état de valence entière bien défini f^n. Cependant ici, un électron peut être ajouté ou enlevé à la bande de conduction au niveau de Fermi $E_F(n)$. Le critère de stabilité pour la configuration f^n sera donc :

$$0 < E(n+1) - E(n) - E_F(n) = E^{+}_{ex} \simeq + Eo + nU - E_F(n) \qquad (3)$$

$$0 < E_F(n) - E(n) + E(n-1) = E^{-}_{ex} \simeq E_F(n) - Eo - (n-1)U \qquad (4)$$

La différence d'énergie entre $|E^{+}_{ex}|$ et $|E^{-}_{ex}|$ est de l'ordre de U ≃ 5 eV. Il n'y aura donc jamais que deux configurations susceptibles d'exister dans le cristal, f^n et f^{n-1} et ceci, quand par exemple E^{-}_{ex} sera faible ou nul. Ceci est représenté sur la figure 1.20.

Soit donc E^{-}_{ex} faible ou nul : on sera alors dans ce que Hirst a appelé un cas de "configuration cross over" (c.c.). Le terme d'hybridation V_k joue alors un rôle important.

Dans ce modèle, si Δ est faible devant E^{-}_{ex}, l'hybridation se traduira par des fluctuations entre les deux configurations, dont la structure énergétique restera bien définie. C'est le régime de fluctuation de valence interconfigurationnel (ICF).

Donc dans ce modèle, les configurations ioniques $4f^n$ et $4f^{n-1}$ restent bien définies dans le régime de valence intermédiaire. Chaque ion fluctue entre les deux configurations avec un temps caractéristiques τ_F qui dépend du rapport Δ/E_{ex}. Les spectres XPS et d'absorption X s'interprètent donc bien qualitativement dans ce modèle [68, 85].

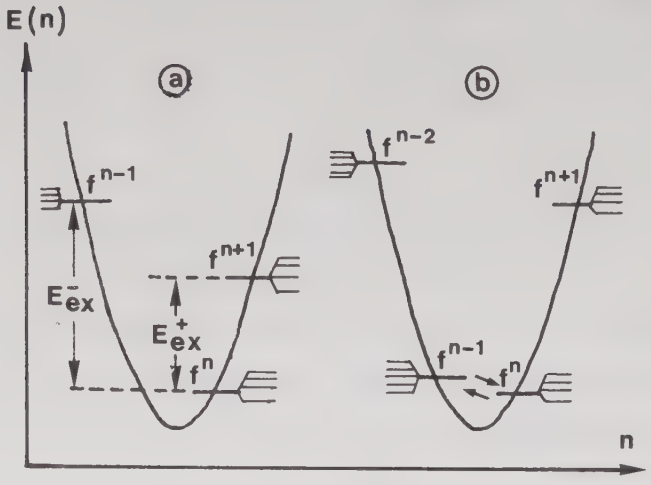


figure 1.20 : Energie moyenne E(n) de la couche 4f en fonction du nombre d'électrons 4f : a) Configuration de valence entière stable f^n ($E^{\pm}_{ex} >> \Delta$), b) Configuration de valence intermédiaire ($E^-_{ex} \simeq \Delta$).

1.7.3 Modèles de la transition de SmS

Un grand nombre de modèles théoriques ont été développés pour expliquer les changements de valence continus ou discontinus en fonction de la température, de la pression ou de la composition. Il n'est pas question de les décrire tous ici. On trouvera dans les articles de revue [76 - 79] une analyse détaillée des différents modèles et de leurs limitations. Ils font appel aux interactions suivantes pour expliquer les transitions :

-(1)- L'hybridation 4f - 5d6s [57].

-(2)- La répulsion coulombienne entre électrons localisés 4f et électrons délocalisés 5d6s (modèle Ramirez-Falicov-Kimball [86]).

-(3)- L'interaction électron-réseau.

1.7.3.1 Modèle d'hybridation 4f - 5d6s [57]

Historiquement ce modèle a été le premier modèle théorique développé pour décrire une transition du 1° ordre d'un état de valence presque entière. vers un état de valence intermédiaire dans une terre rare, à savoir la transition $\gamma - \alpha$ du cérium [5]. C'est un modèle de type Anderson (c.f.§ 1.7.1) et il a donc pu décrire également la phase de valence intermédiaire α du cérium [5]. Il a été ensuite appliqué au cas de SmS [57] :

Dans la phase localisée $Sm^{2+}S^{2-}$, le niveau localisé Eo + U est en dessous de la bande de conduction E_c. L'énergie nécessaire pour délocaliser un électron est $Eg = E_c - Eo - U$.

A pression nulle Eg est positif et on est dans la phase localisée ; Eg diminue avec la pression. Pour $Eg \ll 0$ on aura la phase délocalisée et pour $Eg < 0$ on aura la phase de valence intermédiaire. Pour $Eg > 0$, l'hybridation du niveau localisé et de la bande de conduction est négligeable. Pour $Eg < 0$, on va avoir un élargissement du niveau par hybridation. L'état localisé est alors un niveau lié virtuel de largeur $\Delta(E) = \pi V_k^2 \rho(E)$ et de densité d'état :

$$\rho_f (E, Eg) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta (E)}{\Delta (E) + (E - Eg)^2}$$

Dans ce modèle [57] $\rho(E)$ densité d'état de la bande de conduction, est supposée varier comme $\rho(E) = \alpha E^{1/2}$. La largeur du niveau lié virtuel varie donc comme $E^{1/2}$ en prenant V_k constant.

Le nombre d'électrons localisés n_f et le nombre d'électrons de conduction v sont liés par $v + n_f = 2$, ce qui fixe le niveau de Fermi. Par intégration des densités d'état ρ_f et $\rho(E)$ jusqu'au niveau de Fermi on obtient donc n_f en fonction de Eg.

On trouve que $n_f \rightarrow$ une constante < 2 quand Eg tend vers zéro par valeurs négatives. Puisque n_f est égal à 2 pour $Eg > 0$, ceci correspond à une transition du 1° ordre entre l'état localisé et un état de valence intermédiaire.

Donc dans ce modèle la transition du premier ordre résulte de l'hypothèse d'un élargissement rapide du niveau lié virtuel dès que $Eg < 0$.

1.7.3.2 Modèle R.F.K. (Ramirez-Falicov-Kimball) [86]

C'est un modèle ionique dans lequel le moteur de la transition est la répulsion coulombienne G entre un électron localisé et un électron délocalisé.

Ce terme d'interaction coulombienne G se traduit par une renormalisation de l'énergie Eg nécessaire pour délocaliser un électron 4f à une valeur Eg_{eff} plus faible, $Eg_{eff} = Eg - 2\,n\,G$, où n est le nombre d'électrons délocalisés. Ceci provoque à son tour la délocalisation de nouveaux électrons. Le phénomène est amplifié et se traduit par la délocalisation brutale (transition du 1° ordre) ou lente (transition du 2° ordre) de tous les électrons suivant l'importance du terme de "feed back" G. Ce modèle a été développé initialement pour décrire des transitions en fonction de la température [86], puis appliqué aux transitions en fonction de la pression du Ce [87] puis de SmS [88]. Son inconvénient majeur est que, de par l'absence d'hybridation f-d, il ne permet pas de décrire l'état H. I. V.

1.7.3.3 Influence de l'énergie élastique

Dans les modèles d'état lié virtuel ou R.F.K, la variation de volume associée à la délocalisation d'un électron 4f joue un rôle important dans la transition. Cette variation de volume peut être explicitement prise en compte par un terme d'énergie élastique [5, 89]. L'énergie nécessaire pour délocaliser un électron, Eg, est supposée avoir une dépendance linéaire avec le volume : l'application de la pression P se traduit par une diminution du volume, qui a son tour réduit l'énergie de délocalisation Eg et donc délocalise les électrons. Comme le volume de la phase délocalisée est plus faible que celui de la phase localisée, la délocalisation entraîne une diminution du volume ("feed back"). Suivant l'intensité du "feed back" on aura une transition de 1° ordre ou de 2° ordre vers un état de valence intermédiaire.

1.7.4 Modèles de réseau d'Anderson

Les modèles, que nous avons décrits jusqu'ici, ont négligé la périodicité spatiale des états 4f localisés et conduisent donc tous à un état fondamental métallique pour la phase H. I. V.

Or, comme on l'a vu, certains de ces composés H. I. V. sont semi-conducteurs à T = OK (SmB_6, TmSe, SmS ?). Pour pouvoir les décrire, il est nécessaire de prendre en compte cette périodicité qui va se traduire par une hybridation cohérente entre les niveaux 4f et 5d-6s. Pour ce faire on utilise en général un Hamiltonien d'Anderson périodique :

$$H = \sum_{k,\sigma} E_k \, C^{*}_{\vec{k},\sigma} \, C_{\vec{k},\sigma} + \sum_{i,\sigma} Eo \, a^{*}_{i\sigma} \, a_{i\sigma} + \sum_{i} U \, n_{i\downarrow} \, n_{i\uparrow}$$

$$+ \sum_{\vec{k},\sigma,i} V_k \left[\exp\left(- i \, \vec{k} . \vec{R}_i\right) C^{*}_{\vec{k}\sigma} \, a_{i\sigma} + h.c. \right] \qquad (5)$$

Par exemple si le terme de répulsion coulombienne U entre électrons localisés sur un même site i était nul, on aurait simplement deux bandes, une étroite et une large, couplées par une hybridation $V_{\vec{k}}$. Ceci se traduirait par l'apparition d'une bande interdite dans l'espace des $\vec{k}$ de largeur 2 $|V_{\vec{k}}|$ aux points de croisement des deux bandes et pourrait donc conduire à un état isolant à OK [5, 90].

Trois méthodes ont été utilisées pour résoudre cet Hamiltonien d'Anderson périodique, à savoir la méthode des fonctions de Green dans l'approximation d'Hartree-Fock, la méthode variationnelle et la méthode des groupes de renormalisation. Il n'est pas question de les décrire ici, on trouvera dans l'article de J. H. Jefferson et K. W. Stevens [76] une description de ces différentes méthodes.

La méthode qui a donné les plus amples résultats est la méthode des fonctions de Green dans l'approximation d'Hartree-Fock. Citons en particulier les résultats de P. Entel et al. qui ont utilisé un Hamiltonien d'Anderson périodique étendu, c'est-à-dire dans lequel ils ont inclu deux termes supplémentaires pour décrire le réseau et les interactions électron-réseau [91] :

$$H_L = \sum_{i=1}^{N} \hbar\Omega \, (b^{*}_i b_i + 1/2) \qquad (6)$$

$$H_{é\text{-}L} = - \sum_{i,\sigma} \left[g_1 \, a^{*}_{i\sigma} \, a_{i\sigma} + g_2 \, (a^{*}_{i\sigma} \, C_{i\sigma} + h.c) \right] (b^{*}_i + b_i) \qquad (7)$$

Avec cet Hamiltonien ils ont pu décrire qualitativement les principales propriétés physiques des phases de valence intermédiaire : susceptibilité magnétique, chaleur spécifique, transitions magnétiques comme dans TmSe, résistivité électrique, diagrammes de phase SmS, $Sm_{1-x} \, Gd_x \, S$, spectres de phonon, comportement semiconducteur H. I. V. [91 - 98].

1.8 INFLUENCE DES DEFAUTS

Les propriétés physiques que nous avons décrites dans les § 1.1 à 1.6 ont été présentées comme des propriétés intrinsèques. C'est-à-dire que les monocristaux ou les polycristaux sur lesquels elles sont mesurées sont supposés être parfaits et contenir des quantités négligeables d'impuretés. Nous avons cependant déjà signalé à plusieurs reprises que les résultats obtenus présentaient une grande dispersion, en particulier l'énergie de bande interdite (c.f.§1.4.1) et la pression de la transition de phase (c.f.§1.4.2) dans SmS. Ceci ne peut s'expliquer que par la présence de défauts et d'impuretés dans les échantillons utilisés pour les mesures.

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à ces défauts. Nous essayerons tout d'abord d'expliquer pourquoi il y a toujours des défauts dans ces composés, nous verrons quels sont ces défauts et pour finir quelle est leur influence sur les propriétés physiques des composés de valence instable, en nous attachant plus particulièrement au cas de SmS.

1.8.1 Types de défauts

1.8.1.1 Défauts non contrôlés

Par cette dénomination de "non contrôlés", nous voulons parler des défauts inhérents à la méthode de fabrication et au type de composé et qui seront donc toujours présents dans les matériaux étudiés. Ce sont bien sûr ceux qui sont les moins bien connus et dont on ne sait quelle est leur influence sur les propriétés physiques.

Le premier point que l'on doit considérer est la pureté des échantillons :

Les monochalcogénures de terres rares sont usuellement préparés à partir du métal et du métalloïde purs (c.f. § 2.1). Autant le métalloïde peut être obtenu dans une forme pratiquement exempte de toute impureté, autant il est difficile d'obtenir la terre rare avec une bonne pureté. La pureté donnée par les fabriquants pour la terre rare est au mieux de 4N (en poids).

Cependant elle ne tient compte que des impuretés métalliques, les impuretés métalloïdes n'y sont pas comprises. Or dans la mesure où on utilise la terre rare pour fabriquer des composés métalloïdes de terre rare (monochalcogénures, monopnictures, etc...), leur influence peut être considérable, en particulier par le fait que la valence de la terre rare dans le composé dépend du métalloïde auquel on l'associe. La prise en compte de ces impuretés métalloïdes conduit à un nombre total d'impuretés dans le composé qui peut aller jusqu'à 0,5-1% atomique (c.f. § 2.1). Une des plus importante est l'oxygène.

Le deuxième point concerne les défauts de structure et les écarts (non contrôlés) à la stoechiométrie. En effet, nous avons des composés binaires (Sm^{2+}, S^{2-}) dont le caractère ionique est relativement faible (surtout pour ceux qui sont métalliques) avec pour conséquence l'existence du composé dans une certaine plage de composition sans changement de structure cristalline. Il sera donc très difficile d'obtenir un cristal parfaitement homogène et dont la composition soit parfaitement stoechiométrique (c.f. § 2.1). En particulier dans le cas de SmS on aura toujours un excès de samarium ($\lesssim$ 1%) associé à des lacunes de soufre [12].

De plus, même si l'on est capable d'atteindre la stoechiométrie on aura un cristal imparfait qui contiendra un certain nombre de défauts de structure en équilibre thermique (lacunes, autointerstitiels, etc...). Surtout des paires de Schottky (1 lacune dans chaque sous réseau) et (ou) des paires de Frenkel (1 lacune et 1 interstitiel du même élément). C'est en particulier le cas de TmSe avec des paires de Schottky ($\simeq$ 1 à 2%) [99].

Donc dans tous les cas on aura des cristaux contenant un nombre de défauts de l'ordre de 1% atomique : impuretés et (ou) défauts de structure.

1.8.1.2 Défauts contrôlés

Ces défauts contrôlés sont les défauts bien définis que l'on introduit à dessein en quantités connues. Nous en avons déjà parlé dans les paragraphes précédents. Il s'agit des défauts associés à l'écart à la stoechiométrie ($Sm_{1+x}S$), du dopage de substitution $Sm_{1-x}\ Ln_x\ S$ et $Sm\ S_{1-x}\ X_x$ et des défauts d'irradiation (lacunes et autointerstitiels). On peut dans ces cas là étudier quantitativement leur influence sur les propriétés physiques comme nous allons le voir maintenant.

1.8.2 Etude de l'influence des défauts

1.8.2.1 Défauts de stoechiométrie

L'influence de l'écart à la stoechiométrie sur les propriétés physiques des composés de valence instable a été surtout étudiée dans le cas de SmS, SmB_6 et TmSe.

Des mesures de paramètre cristallin, de densité et des propriétés de transport en fonction de la composition [12,100,101] ont permis d'établir que SmS obtenu à la température ambiante (diagramme de phase mal connu) existe dans une plage de composition allant de 50 à 54 at % Sm dans une seule phase c.f.c. de structure NaCl. Pour des concentrations inférieures à 50,5 at % Sm on trouve toujours des inclusions d'une deuxième phase Sm_3S_4 [100,101], indiquant que SmS ne peut pas être obtenu monophasé à la stoechiométrie.

Comme on peut le voir sur la figure 1.21, les propriétés physiques varient considérablement avec la composition. Elles présentent une discontinuité à la stoechiométrie qui reflète l'apparition de la nouvelle phase quand on traverse la composition stoechiométrique.

Dans le domaine d'homogénéité (50-54 at %) on distingue deux régions. Dans la première (50-50,5 at %) les propriétés physiques varient très rapidement et dans la 2ème (50,5-54 at %) la variation est beaucoup plus lente. Ceci montre que le type de défaut associé à l'excès de samarium varie probablement avec la composition.

L'analyse de la densité, du paramètre cristallin, du nombre de porteurs et de la conductivité thermique du réseau a permis à A.V. Golubkov et al. [12] de proposer un type de défaut associé à l'excès de samarium : le samarium excédentaire occuperait des sites interstitiels et il lui serait associé un nombre de lacunes de soufre variable avec la composition. Dans la région 50-50,5 at % Sm, le nombre de lacunes de soufre serait inférieur au nombre d'interstitiels Sm et augmenterait de 0,5 environ à 1 par interstitiel quand on passe de 50 à 50,5 at % Sm. Le samarium interstitiel serait alors dans l'état 2+. Entre 50,5 et 52,5, le nombre de lacunes de soufre par interstitiel Sm, K, continuerait d'augmenter jusqu'à $K \simeq 1,4$ et les interstitiels Sm deviendraient progressivement 3+. Au delà de 52,5, K resterait à peu près constant $\simeq 1,4$ et tous les Sm interstitiels seraient 3+.

Dans ce modèle, A.V. Golubkov et al. [12] ont pu expliquer les variations du nombre de porteurs et de la conductivité électrique avec la composition (c.f. fig. 1.21-b et d). Ils ont pu ainsi également expliquer qualitativement le passage d'un comportement semiconducteur à un comportement métallique quand la concentration en samarium augmente (c.f. figure 1.22).

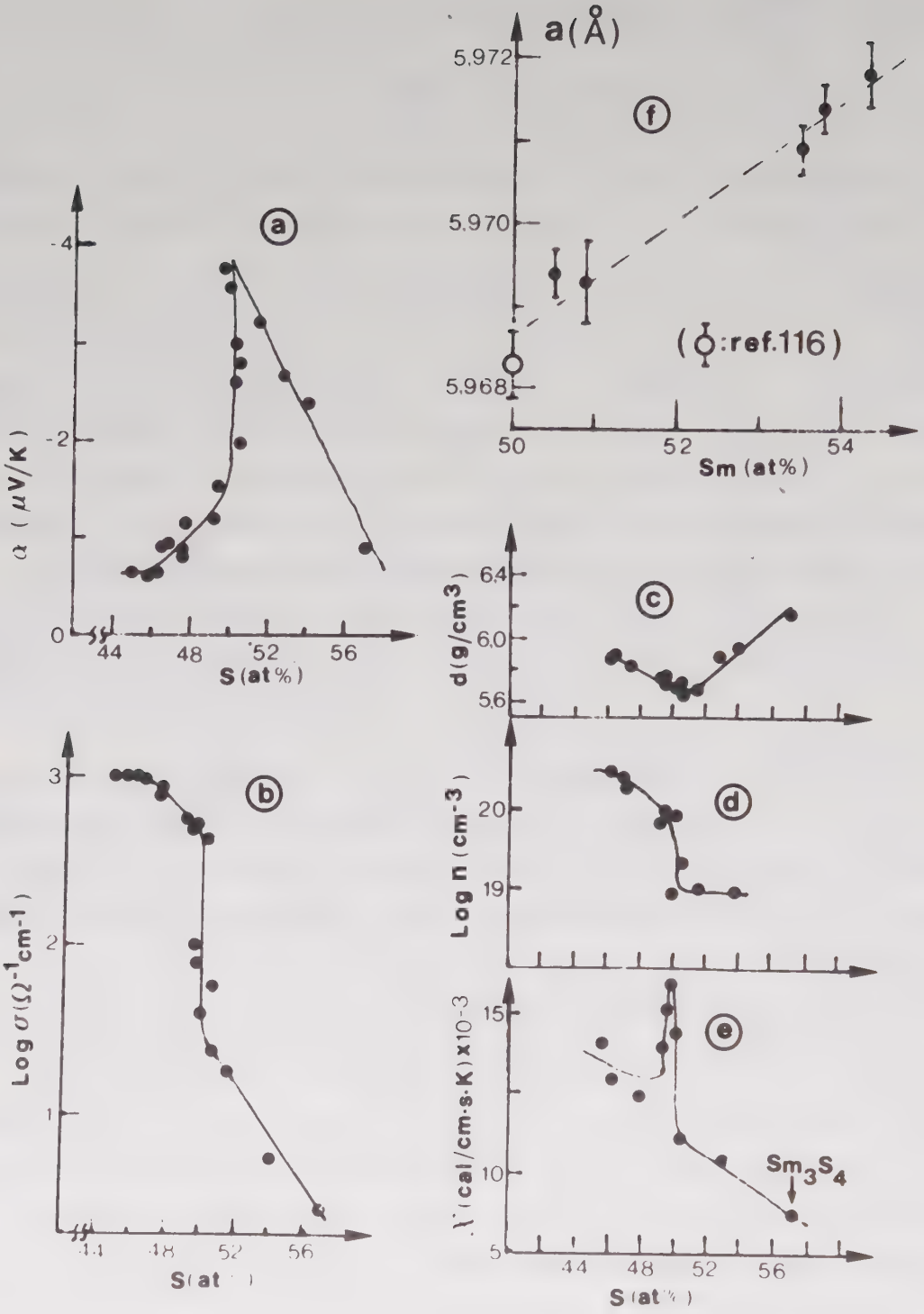


figure 1.21 : Propriétés physiques de $Sm_{1+x}S$ (à T = 300K) : -(a)- pouvoir thermoélectrique, -(b)- conductivité électrique, -(c)- densité, -(d)- nombre de porteurs, -(e)- conductivité thermique du réseau -(f)- paramètre cristallin, d'après [100].

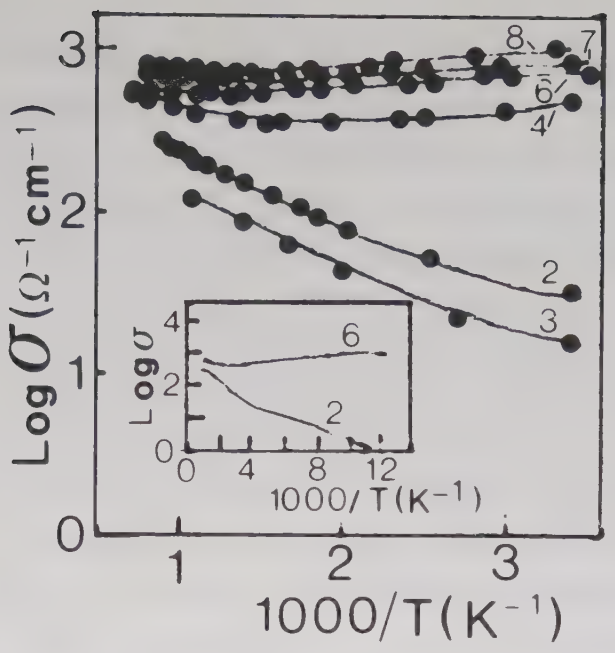


figure 1.22 : Conductivité électrique en fonction de la température pour le système $Sm_{1+x}S$ d'après [101]. -2- x = - 0,012 (1 % Sm_3S_4), -3- x = 0 (traces de Sm_3S_4), -4- x = 0,02, -6- x = 0,037, -7- x = 0,15, -8- x = 0,188 (biphasé).

L'influence de l'écart à la stoechiométrie sur les propriétés de la phase de valence intermédiaire n'a jamais été étudiée à notre connaissance. Les seuls résultats connus à ce jour montrent simplement que la pression de la transition de phase à T = 300K se déplace vers les hautes pressions quand on s'écarte de la stoechiométrie [32] (c.f. figure 1.4-b).

Les cas de SmB_6 et TmSe sont différents car ces deux composés sont dans un état de valence intermédiaire à la pression atmosphérique. Nous ne les décrirons pas en détail mais nous soulignerons certains points importants en relation avec notre travail.

SmB_6 existe avec une concentration de lacunes de samarium allant jusqu'à 30% at sans grande variation du paramètre cristallin [102]. Cet écart à la stoechiométrie est accompagné de modifications importantes des propriétés physiques. Le résultat le plus intéressant concerne la remontée de résistivité et la chaleur spécifique à basse température. On a pu montrer que dans $Sm_{1-x}B_6$ l'accroissement de résistivité à basse température augmentait quand on se rapprochait de la stoechiométrie et que corrélativement le terme linéaire dans la chaleur spécifique diminuait [103, 104]. Ces résultats ont été interprétés comme des preuves irréfutables du caractère intrinsèque du comportement semiconducteur et donc du caractère isolant de l'état fondamental de valence intermédiaire dans SmB_6 [59-61, 103, 104].

Une étude très complète de l'influence de l'écart à la stoechiométrie dans TmSe a été faite récemment [11,105]. Elle a permis d'établir que dans le domaine d'homogénéité de Tm_xSe ($0,79 < x < 1$) l'écart à la stoechiométrie était associé à des lacunes de thulium. Cet écart à la stoechiométrie s'accompagne d'une diminution du paramètre cristallin, d'une augmentation de la constante de Curie, d'une diminution de la température d'ordre antiferromagnétique et d'une diminution de l'accroissement de résistivité à basse température aussi bien dans la phase paramagnétique que dans la phase antiferromagnétique. Tous ces résultats indiquent clairement que l'écart à la stoechiométrie s'accompagne d'une modification de l'état de valence intermédiaire d'une valence de $\simeq 2,6$ à la stoechiométrie à une valeur proche de 3+ ($x \simeq 0,8$). De plus, des mesures de résistivité sous différentes pressions ont montré que la pression "chimique" et la pression extérieure même si elles modifient toutes deux le rapport de valence ont des effets non équivalents. Ceci montre que les effets observés quand on s'écarte de la stoechiométrie ne résultent pas seulement de la modification du rapport de valence associée à la réduction du paramètre cristallin mais sont également dus à la présence des lacunes de thulium en tant que défauts de structure.

1.8.2.2 Dopage de substitution : $Sm_{1-x}Ln_xS$ et $SmS_{1-x}X_x$

Nous avons déjà décrit longuement dans le paragraphe 1.5 l'influence sur l'état de valence de la terre rare des impuretés de substitution dans les sous réseaux de la terre rare et du métalloïde. Nous n'y reviendrons donc pas ici et nous renvoyons à ce paragraphe et au chapitre 2 où nous présenterons les résultats que nous avons obtenus sur le système $Sm\ S_{1-x}\ P_x$.

1.8.2.3 Autres défauts

En dehors des 2 cas que nous venons de décrire, les autres défauts (paires de Shottky, paires de Frenkel, dislocations, impuretés diluées, etc...) que l'on sait être présents dans ces composés en quantités non négligeables (c.f.§1.8.1.1) n'ont été que très peu étudiés. Ils ont cependant une influence sur les propriétés physiques de ces composés et rendent souvent difficile la détermination des propriétés intrinsèques. C'est en particulier le cas pour SmS où un bon nombre de propriétés physiques sont sensibles aux défauts et où, donc, le caractère intrinsèque des propriétés observées est controversé. Nous allons en donner brièvement 3 exemples, les propriétés basse température, l'énergie de bande interdite $4f^6 5d^o - 4f^5 5d^1$ et la pression de transition dans Sm S.

La conductivité électrique en dessous de 300K varie considérablement d'un échantillon à l'autre [28,100,101,105,106]. Le rapport de résistivité ρ300K/ρ20K peut aller de 10^{-1} à 10^{-8} (c.f. chapitres 2, 3 et 4). De même, la magnétorésistance négative dépend considérablement de l'échantillon [106] et il est difficile de dire si elle est intrinsèque ou uniquement liée aux défauts. La valeur de saturation de la susceptibilité magnétique à T = 0K dépend des auteurs [14, 107, 108]. Dans la phase de valence intermédiaire, le caractère intrinsèque de la remontée de résistivité à basse température est controversé; de même la valeur élevée de la chaleur spécifique à basse température [41] est peut-être extrinsèque comme dans SmB_6.

Les valeurs données pour l'énergie de bande interdite varient suivant les auteurs de 0,03 eV à 0,3 eV [24-30,100,101,105] et il est donc impossible de dire si cette énergie s'annule ou non à la transition.

Dans le paragraphe 1.4.2 nous avons souligné les divergences entre les différents auteurs quant aux valeurs de la pression et de la température critique pour la transition, ainsi que sur les valeurs de dPc/dT [35, 36, 37, 39, 40, 41, 42]. Les défauts introduits par cyclage augmentent ou diminuent la pression de transition suivant les auteurs et le type de mesure [40,109,110].

Une étude systématique de ces défauts apparait donc souhaitable. Elle permettrait de préciser le caractère intrinsèque ou non des propriétés physiques des composés de valence instable. Cependant jusqu'à présent peu de recherches ont été effectuées dans ce sens et nous n'avons trouvé dans la littérature que deux exemples d'études quantitatives de certains de ces défauts et de leur influence. Toutes deux sont basées sur l'introduction par des techniques différentes d'un de ces défauts en quantité connue qui permet donc d'étudier de manière quantitative l'influence de ce défaut.

Dans la première, la méthode utilisée est l'écrouissage à froid qui permet d'introduire des dislocations en quantités connues. Ceci a été fait sur des alliages dilués MgEu. R.G. Pirich et al. [111] ont montré par des mesures d'effet Mössbauer et de susceptibilité magnétique sur des échantillons avec des taux d'écrouissage différents que, au voisinage des dislocations, l'europium devenait 3+ alors qu'il était 2+ dans la matrice non écrouie.

Dans la deuxième, la méthode utilisée est l'irradiation par les neutrons rapides à basse température qui permet d'introduire des quantités connues de défauts (lacunes et interstitiels essentiellement). Le composé étudié est $CeAl_3$ [112]. Dans $CeAl_3$ le niveau 4f est en dessous du niveau de Fermi et proche de celui-ci et son occupation est proche de 1. A

haute température (T > 20K) les atomes de Ce peuvent être considérés comme indépendants et on observe un comportement de type Kondo avec des effets de champ cristallin. Cependant pour T < 20K, le comportement change et en dessous de ≃ 4,2K la résistivité magnétique disparait ainsi que la magnétorésistance négative sans apparition d'ordre magnétique. Ceci est interprété /̄112_7 comme résultant d'une hybridation cohérente entre les niveaux 4f qui forment une bande très étroite proche du niveau de Fermi à basse température avec disparition des moments magnétiques localisés. A.S. Edelstein et al. /̄112_7 ont confirmé cette interprétation par leurs mesures de résistivité électrique et de magnétorésistance d'échantillons de $CeAl_3$ irradiés : le désordre introduit par les défauts détruit la cohérence des états 4f à basse température.

Signalons également que la phase de valence intermédiaire de SmS peut être obtenue par polissage sur des films minces. Cette méthode a donc été utilisée pour étudier la phase H.I.V. de SmS à la pression ordinaire. Cependant la phase H.I.V. ainsi obtenue contient une grande quantité de défauts liés à la méthode de préparation et ne peut pas être considérée comme équivalente à la phase H.I.V. sous pression. Le comportement observé sur ces films est très sensible à leur épaisseur. Les mesures de résistivité indiquent que l'on a un système Kondo. Cependant, comme la résistivité magnétique ne disparait pas à basse température comme dans $CeAl_3$, ceci est interprété comme une propriété extrinsèque /̄113_7.

L'influence de la surface sur l'état de valence de la terre rare à également été étudié :

-i- Dans SmS la valence serait plus élevée à la surface que dans le volume /̄114_7.

-ii- Dans Sm métal la valence serait de ≃ 2,7 à la surface alors qu'elle est de 3 dans le volume. L'état de surface serait un état de valence inhomogène /̄115_7.

-iii- Dans SmB_6, le rapport de valence ne change certainement pas, mais on passe d'un état de valence homogène dans le volume à un état de valence inhomogène à la surface /̄115_7.

1.9 BUT DE CE TRAVAIL

SmS est certainement le composé de valence instable le plus intéressant. En effet on peut l'obtenir dans différents états de valence sans aucune modification des autres paramètres et ceci par l'application d'une pression hydrostatique relativement faible : valence 2+ à P = 1 bar, transition vers un état de valence intermédiaire à P ≃ 6,5 kbar à T = 300K, avec un rapport de valence ≃ 2,7 et passage progressif vers l'état 3+ à plus haute pression.

Cependant comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, ses propriétés physiques sont mal connues :

- Energie de bande interdite $4f^6 5d^o - 4f^5 5d^1$? (c.f. paragraphe 1.4.1)
- Cette énergie est-elle nulle ou non à la transition ? (c.f. paragraphe 1.4.1)
- SmS H.I.V. est-il semiconducteur ou métallique ? (c.f. paragraphe 1.6.4)
- Quel est son diagramme de phase pour T < 300K ? (c.f. paragraphe 1.4.2)
- Existe-t-il une phase B' dans SmS comme dans $Sm_{1-x}Gd_xS$? (c.f. paragraphe 1.5)
- Passe-t'on de l'état H.I.V. à l'état 3+ aux environs de 20 kbar. (c.f. paragraphe 1.6.6).

Nous nous efforcerons de répondre à ces questions dans les chapitres 2 et 3 par une étude systématique des propriétés de transport électroniques de SmS en fonction de la température, de la pression et du champ magnétique (magnétorésistance).

Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent les défauts ont une influence certaine sur les propriétés physiques des composés de valence intermédiaire. Nous avons montré que dans tous les cas nous avions à faire à un composé qui contient une quantité importante de défauts non contrôlés (défauts de structure et impuretés).

La présence de ces défauts jette un doute sur le caractère intrinsèque des propriétés physiques spécifiques attribuées au caractère de valence instable de ces composés. Il nous a donc paru nécessaire d'étudier également l'influence des défauts sur les propriétés physiques de ces composés de valence instable. Pour cela nous avons choisi comme moyen l'irradiation à basse température, T = 21K, par des particules de haute énergie (neutrons rapides, électrons), ce qui permet d'introduire des défauts en quantités connues. Le paramètre physique que nous avons mesuré pour étudier ces défauts d'irradiation est la résistivité électrique qui est très sensible à la présence de défauts à basse température. Les composés que nous avons choisi d'irradier sont SmS dans sa phase semiconductrice, le système $Sm\ S_{1-x}P_x$ ($x \lesssim 5\%$) et SmB_6. Le premier est un composé de valence instable, les seconds sont des composés de valence intermédiaire inhomogène instable , dont l'instabilité croît avec la concentration en phosphore (x_c = concentration critique $\simeq$ 5%), et le dernier est un composé type de valence intermédiaire. Nous pourrons ainsi comparer l'influence des défauts sur les différents types de valence instable.

Dans le chapitre 2, en même temps que les propriétés de transport de SmS (résistivité électrique), nous étudierons la résistivité électrique du système $Sm\ S_{1-x}\ P_x$, en vue de comprendre les mécanismes de transport de ce système. L'influence des défauts sera ensuite étudiée dans le chapitre 4.

CHAPITRE 2

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS SmS ET Sm S_{1-x} P_x

2.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS - METHODE EXPERIMENTALE

2.1.1 Préparation des échantillons

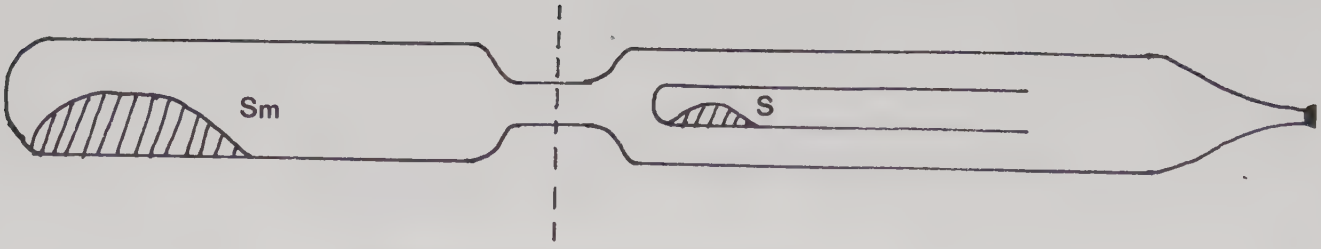
Les échantillons ont été fabriqués par J.P. Sénateur, au Laboratoire de Matériaux ER 155, Section de Génie Physique de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Electriciens de Grenoble. La préparation s'effectue à partir des éléments purs Sm, S et P et est identique quelle que soit la composition. Pour plus de clarté nous la décrirons dans le cas de SmS pur.

Le samarium de départ est sous forme de mousse obtenue par distillation. Il provient de Johnson Matthey qui annonce une pureté 4N (en poids). Cette pureté annoncée par le fabriquant ne tient compte que des impuretés métalliques, aussi avons-nous fait faire une analyse chimique de certains des échantillons pour connaître leur pureté réelle. Le soufre et le phosphore provenaient de Koch-Light avec des puretés respectivement de 4N et 5N (en poids).

La synthèse directe par mélange des éléments purs et chauffage en creuset réfractaire scellé sous gaz neutre est toujours accompagnée d'une réaction violente qui rompt le creuset. La synthèse est donc toujours effectuée en deux temps, après préparation de masses des divers éléments correspondant à la composition voulue ($Sm_{1,01}S$ pour SmS) :

-a- diffusion lente à basse temperature de la vapeur de soufre dans le métal en tube de quartz scellé sous vide secondaire

On obtient ainsi dans la partie gauche du tube une masse friable très hétérogène de Sm libre au coeur et de divers sulfures riches en soufre à la surface. Pour la deuxième partie du traitement à T $\simeq$ 2500°C le mélange doit être transféré dans un creuset en métal réfractaire. Durant cette opération on perd environ 1 à 2% de la masse totale. Cette masse perdue provient essentiellement de la surface du mélange et est donc riche en soufre. Les cristaux finaux sont donc plus riches en samarium que la composition nominale préparée. Cette modification de la composition est bien sûr aléatoire mais faible et ne pourrait pas être détectée par analyse chimique dont la précision est de l'ordre de 2%.



800K	5 à 600K	pendant 24 heures
1000K	700K	pendant 4 à 5 jours jusqu'à disparition complète du soufre

-b- homogénéisation et cristallisation par fusion

Le mélange hétérogène est pastillé et placé dans un creuset de tantale scellé sous atmosphère d'hélium purifié. La fusion est ensuite réalisée par la technique Bridgman. Le creuset de tantale est déplacé à une vitesse constante (≃ 5 mm/heure) dans un four à induction qui chauffe l'ensemble aux environs de 2500°C. Le creuset est ensuite refroidi lentement (2 heures) jusqu'à 1700°C. Il subit alors à cette température un recuit de 4 heures et est ensuite trempé (par arrêt du four) jusqu'à l'ambiante (durée de la trempe : 15 minutes). On obtient ainsi un gros bloc cristallin homogène et bien formé.

Cette deuxième opération doit être obligatoirement réalisée en conteneur scellé sous atmosphère neutre car SmS se dissocie avant de fondre suivant la réaction :

$$4\ SmS \rightarrow Sm + Sm_3S_4.$$

2.1.2 Pureté des échantillons

Une analyse chimique des impuretés a été effectuée sur un des échantillons de SmS de composition nominale stoechiométrique. Les éléments dosés, l'ont été par spectrographie de masse à étincelle à partir d'une poudre de SmS Pour certains une deuxième mesure a été effectuée par spectrographie d'émission optique sur le cristal pour tester une possible contamination accidentelle de la poudre (c.f. Si, Fe, Al). L'oxygène a été dosé par une méthode différente, à savoir par fusion réductrice sous gaz inerte en creuset de graphite, avec détermination du CO (donc de l'oxygène) par absorption infrarouge.

Les résultats sont présentés dans le tableau 2.1 en p.p.m. poids et en p.p.m. atomique (en nombre d'atomes d'impureté par site du réseau, soit par Sm ou par S).

Tableau 2.1: Concentrations en impuretés dans 1 échantillon de SmS. Quand il y a 2 chiffres, le 1° correspond à la mesure par spectrographie de masse à étincelle sur poudre et le 2° à la mesure par spectrographie d'émission optique sur cristal. Dans le cas de l'oxygène la mesure est la moyenne de 3 déterminations. Les valeurs entre parenthèses sont hypothétiques. (*) contamination accidentelle.

élémt.	p.p.m. poids	p.p.m. at.
Ag	< 0,1	< 0,17
Al	100 < 30	676* < 203
As	55	133
Au	< 0,2	< 0,18
B	50	829
Ba	4	5,3
Be	< 0,05	< 1
Bi	< 0,1	< 0,09
Br	< 0,1	< 0,2
Ca	60	273
Ce	3	3,9
Cl	(60)?	(304)
Co	< 0,1	< 0,3
Cd	1,5	2,4
Cr	0,8	2,8
Cs	< 0,1	< 0,14
Cu	17	49
Dy	< 30	90
Er	< 50	< 54
F	120	1150
Fe	230 < 50	750* < 163
Ga	0,1	0,26
Gd	6	7
Ge	< 0,4	< 1

élémt.	p.p.m. poids	p.p.m. at.
Hf	< 0,2	< 0,2
Ho	< 3	< 3,3
I	< 0,1	< 0,14
In	0,5	0,8
Ir	< 0,2	< 0,19
K	(500)	(2340)
La	25	33
Li	0,3	8
Lu	< 3	< 3
Mg	4	30
Mn	2,5	8
Mo	< 0,2	< 0,4
Na	(400)	(3170)
Nb	< 0,1	< 0,2
Nd	30	38
Ni	5	15
O	703	8000
Os	< 0,2	< 0,19
P	10	59
Pb	8	7
Pd	< 0,2	< 0,35
Pr	< 0,2	< 0,25
Pt	< 0,2	< 0,19

élémt.	p.p.m. poids	p.p.m. at.
Rb	0,2	0,4
Re	< 0,2	< 0,2
Rh	< 0,1	< 0,2
Ru	60	108
Sb	1	1
Se	200	460
Si	> 1000 < 50	>6500* < 325
Sn	4	6
Sr	2	4
Ta	< 2	< 2
Tb	< 130	< 34
Tc	60	85
Th	< 0,1	< 0,07
Ti	3	11
Te	< 0,1	< 0,1
Tm	< 60	< 65
U	< 0,1	< 0,08
V	2	7
W	< 0,2	< 0,2
Y	15	31
Yb	< 200	< 210
Zn	9	25
Zr	0,8	1,6
Eu	400	480

On arrive à une concentration totale en impuretés de 2% par atome de Sm ou de S, soit 1% par site cristallin. Les principales impuretés sont en p.p.m. atomique par Sm (ou par S) :
O : 8000, (Na : 2340), F : 1150, B : 829, Eu : 480, Se : 460, Si : 325.

L'oxygène est donc l'impureté la plus importante ; on peut cependant espérer qu'une grande partie de cet oxygène est adsorbée en surface et que seulement une faible fraction est présente dans le cristal.

A ces 1% d'impuretés on peut ajouter une quantité équivalente de défauts de structure (lacunes et autointerstitiels), en particulier pour SmS nominalement stoechiometrique, un à deux pour cent de Sm interstitiels et de lacunes de soufre associées. Ceci comme nous l'avons vu, d'une part à cause des pertes inévitables de mélange riche en soufre au cours de la fabrication et d'autre part car il faut partir d'une composition légèrement surstoechiométrique en Sm ($Sm_{1,01}S$) pour éviter d'avoir des inclusions de Sm_3S_4 (c.f. § 1.8).

J.P. Sénateur a effectué sur les cristaux obtenus un spectre de diffraction aux rayons X et une analyse à la microsonde de Castaing, qui permettent de s'assurer qu'il n'y a pas de traces visibles d'inclusions de Sm_3S_4 (< 1%) pour SmS et que le phosphore est réparti d'une manière homogène pour $Sm\,S_{1-x}P_x$ (pas de traces visibles de précipités ou d'autres phases).

La mesure du paramètre cristallin lui permet également de vérifier qu'on ne s'est pas écarté notablement de la composition stoechiométrique. Il a mesuré par exemple pour les échantillons SmS la3 et SmS oa1 (c.f. § 2.2) :

$$a = 5{,}9684 \pm 6.10^{-4}\ \text{Å}$$

et

$$a = 5{,}9690 \pm 6.10^{-4}\ \text{Å}$$

Ces valeurs correspondent à la valeur donnée par T.B. Zhukova et al. [116] pour la composition stoechiométrique (c.f. figure 1.21-f) :

$$a = 5{,}9683 \pm 4.10^{-4}\ \text{Å}$$

Il faut cependant noter que pour les compositions $Sm_{1+x}S$ avec $x < 0{,}02$ (50,4 at % Sm) il n'y a que peu de résultats. Le seul groupe qui ait étudié les variations des propriétés physiques de $Sm_{1+x}S$ en fonction de la composition ne donne aucune valeur du paramètre cristallin pour $x < 0{,}02$ [100,101]. La seule valeur précise du paramètre que nous ayons trouvée dans la littérature est celle donnée par T.B. Zhukova et al. [116] pour un échantillon de SmS stoechiométrique mais sans autre précision (x ?).

L'extrapolation de la courbe de la figure 1.21-f semble cependant indiquer que le paramètre à la composition stoechiométrique doit être de l'ordre de $5,9685 \pm 0,5.10^{-4}$ Å.

Nous nous référerons donc au caractère semiconducteur plus ou moins marqué des échantillons comme mesure à la fois de leur pureté et de leur déviation par rapport à la composition stoechiométrique, plutôt qu'au paramètre cristallin.

Les mesures de moment magnétique en fonction du champ magnétique effectuées par O. Peña [105] sur ces mêmes échantillons de SmS indiquent que la concentration en ions Sm^{3+} est inférieure à 1%.

Il apparait donc que les cristaux étudiés contiennent quelques pour cent de défauts (impuretés et défauts de structure) : On aura des semiconducteurs extrinsèques qui seront probablement fortement compensés.

2.1.3 Mesures de résistivité électrique

Deux dispositifs de mesures différents ont été utilisés. Le premier pour les mesures "hautes températures" (300K < T < 400K) et le deuxième pour les mesures "basses températures" (4K < T < 300K).

Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux de faibles dimensions (typiquement $0,4 \times 2 \times 2$ mm^3), ceci dans le but de travailler sur des échantillons les plus homogènes possibles et contenant moins de défauts de structure. Ils sont obtenus par clivages successifs à partir des blocs cristallins bruts de fabrication.

Les contacts électriques ont été réalisés avec de l'indium. L'indium est soudé avec un fer à souder à ultrasons, Sonosolder S 2528. Cette technique permet de réaliser de très bons contacts électriques de faibles dimensions à relativement basse température (T ≃ 450K). On évite ainsi une oxydation des échantillons. Les contacts en indium sont ensuite reliés aux plots en cuivre du support, soit directement, soit par l'intermédiaire de fils d'or. Sur la figure 2.1, on peut voir un échantillon monté sur son support.

Les mesures de résistivité électrique ont été effectuées en courant continu. L'échantillon était alimenté par une source de courant continu stabilisée ($\Delta I/I = 10^{-5}$). Celui-ci était mesuré à travers une résistance étalon et ajusté en fonction de la température de manière à avoir une tension aux bornes de l'échantillon de l'ordre de 200 µV. Les tensions étaient mesurées par des voltmètres numériques, d'impédance d'entrée > 10^{10} Ω avec une préci-

sion de 0,1 μV ou 1 μV suivant l'appareil. Dans la région des basses températures quand la résistance de l'échantillon devenait trop grande (> $10^6\Omega$) la mesure était effectuée avec un électromètre d'impédance d'entrée > $10^{14}\Omega$. Les forces électromotrices parasites d'origine essentiellement thermique étaient éliminées en effectuant des mesures avec courant direct et avec courant inversé.

Deux types d'échantillons ont été utilisés, soit des échantillons en forme de barreaux (figure 2.1), soit de section carrée et d'épaisseur faible.

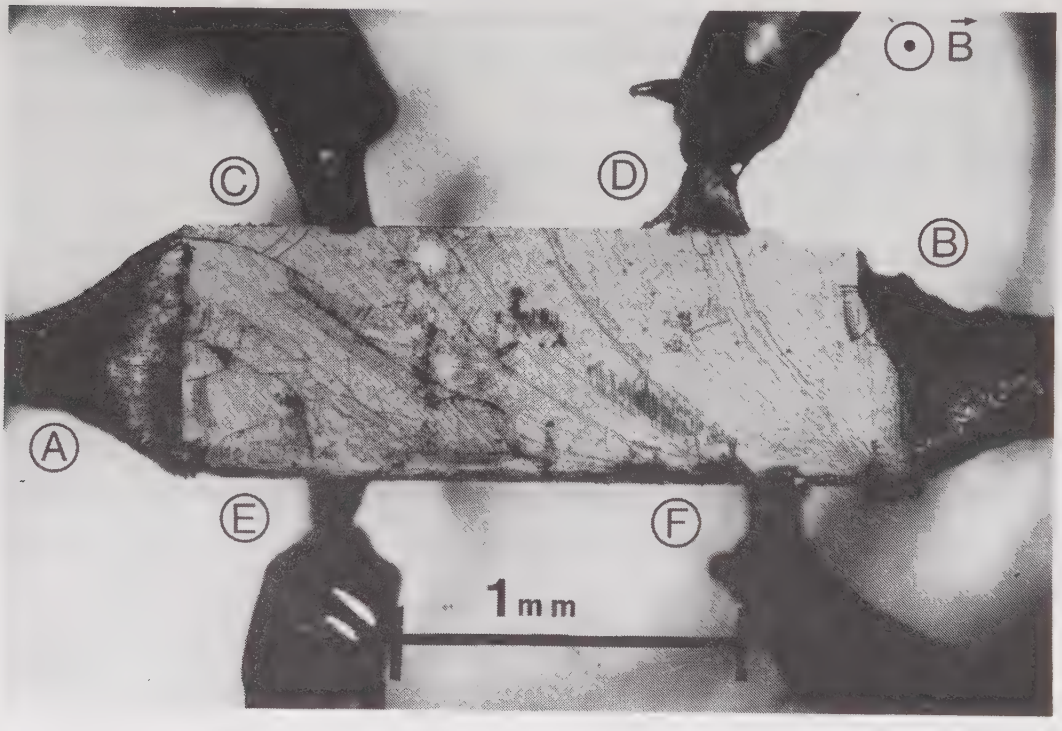


figure 2.1 : Echantillon de SmS monocristallin pour mesures de résistivité électrique par la méthode classique à 4 points. Courant suivant AB, tension mesurée entre CD ou entre E et F. La direction du champ magnétique $\vec{B}$ est indiquée pour les mesures d'effet Hall.

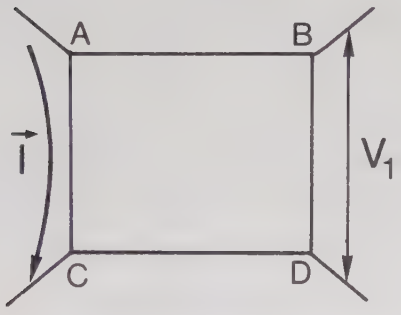
Pour les premiers, la résistivité a été mesurée suivant la méthode classique à 4 points (voir figure 2.1) et elle est alors donnée par

$$\rho = \frac{V}{I} \; \frac{l.e}{L}$$

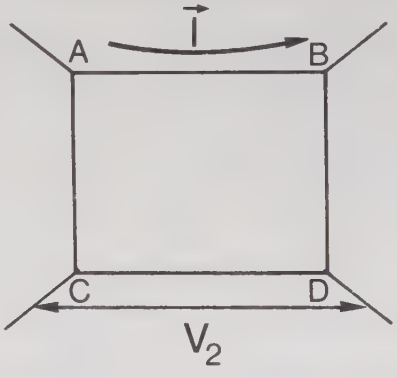
où V est la tension mesurée, I le courant, L la distance entre prises de potentiel, l la largeur et e l'épaisseur de l'échantillon.

Pour les seconds, nous avons utilisé la méthode Van der Pauw [117]. La résistivité est alors donnée par :

$$\rho = e \frac{R_1 + R_2}{2} \frac{\pi}{\ln 2} f(R_1/R_2)$$, où e est l'épaisseur de l'échantillon et f une fonction tabulée. R_1 et R_2 sont les résistances mesurées dans les 2 configurations suivantes :



$R_1 = V_1/I$



$R_2 = V_2/I$

2.1.3.1 Mesures "hautes températures"

Les mesures "hautes températures" ont été effectuées dans un four Adamel 1100, sous atmosphère d'argon, l'enceinte ayant été préalablement pompée en vide secondaire. L'échantillon sur son support en cuivre était placé dans une petite enceinte en cuivre pour homogénéiser la température. Celle-ci était mesurée par 2 thermocouples Chromel-Alumel placés à proximité immédiate de l'échantillon. La précision absolue de ces thermocouples était de $\pm$ 1 K avec une précision relative de $\pm$ 0,1 K. Les mesures ont été effectuées à la fois à la montée et à la redescente en température. La différence de température entre les 2 thermocouples n'a jamais excédé 1 K.

2.1.3.2 Mesures "basses températures"

Les mesures en dessous de la température ambiante ont été effectuées dans un cryostat classique à garde d'azote. L'échantillon sur son support en cuivre était placé dans une double enceinte en laiton dont la position pouvait être modifiée par rapport au liquide cryogénique (hélium ou

azote). Dans l'enceinte intérieure une pression de 1 bar d'hélium était appliquée pour homogénéiser la température, l'enceinte extérieure étant sous vide primaire. Ceci permettait d'avoir des variations lentes de la température par rapport à la durée de la mesure. La température était mesurée par une résistance de carbone étalonnée qui donne une précision absolue meilleure que $\pm$ 0,1 K entre 300K et 2K.

2.1.3.3 Précision des mesures

Autant la précision sur les variations relatives de la résistance (donc de la résistivité) avec la température est bonne ($< 10^{-2}$) car elle ne dépend que de la précision des appareils de mesure, autant la précision sur les valeurs absolues des résistivités est médiocre. En effet les échantillons que nous utilisions étant très petits, la précision sur leurs dimensions est faible ce qui introduit donc une erreur systématique sur les valeurs absolues de la résistivité. Les meilleurs résultats de ce point de vue sont obtenus par la méthode Van der Pauw [117], où la résistivité ne dépend que de l'épaisseur de l'échantillon, de R_1 et R_2 et de la valeur de la fonction f (R_1/R_2). La précision est d'autant meilleure que les résistances R_1 et R_2 sont du même ordre de grandeur [117] ce qui est le cas pour nous avec des échantillons sensiblement carrés. On obtient ainsi une précision sur les résistivités absolues de l'ordre de 5%.

2.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.2.1 Résistivité électrique de SmS en fonction de la température

Sur la figure 2.2 sont représentées les variations du logarithme de la résistivité électrique ρ d'un SmS nominalement stoechiométrique en fonction de l'inverse de la température T entre 400K et 40K. L'énergie apparente d'activation pour la conduction varie avec la température et l'on distingue 3 domaines de température où sa valeur est sensiblement constante :

- $300 < T < 400K$: $E_2 = 55$ meV
- $150 < T < 300K$: $E_3 = 23$ meV
- $40 < T < 150K$: $E_4 = 43$ meV

Tous les échantillons que nous avons étudiés ont présenté ce type de variation comme on peut le voir sur la figure 2.3 où sont présentées les varia-

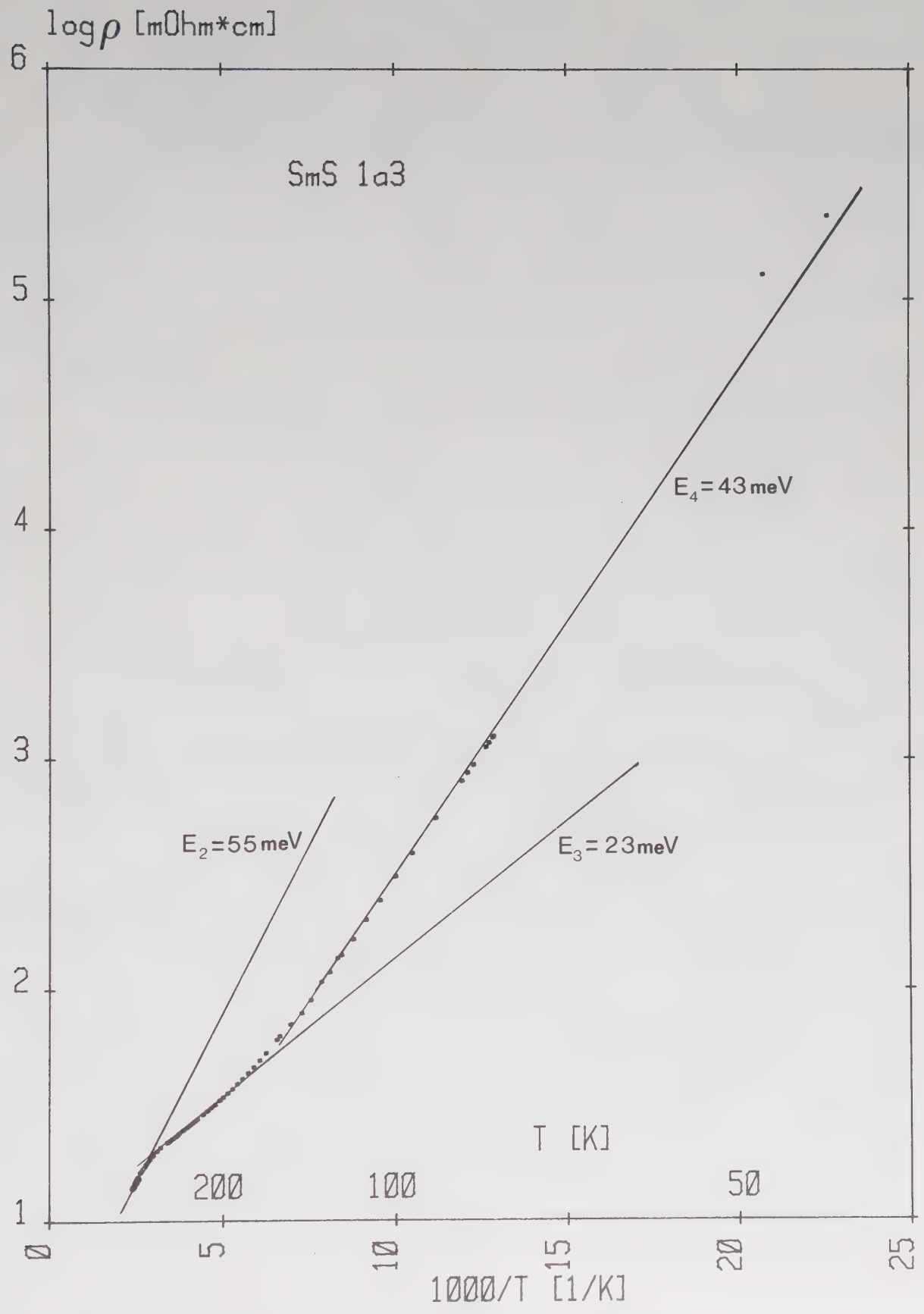


figure2.2 : Log ρ en fonction de 1000/T d'un échantillon nominalement stoechiométrique de SmS entre 400K et 40K.

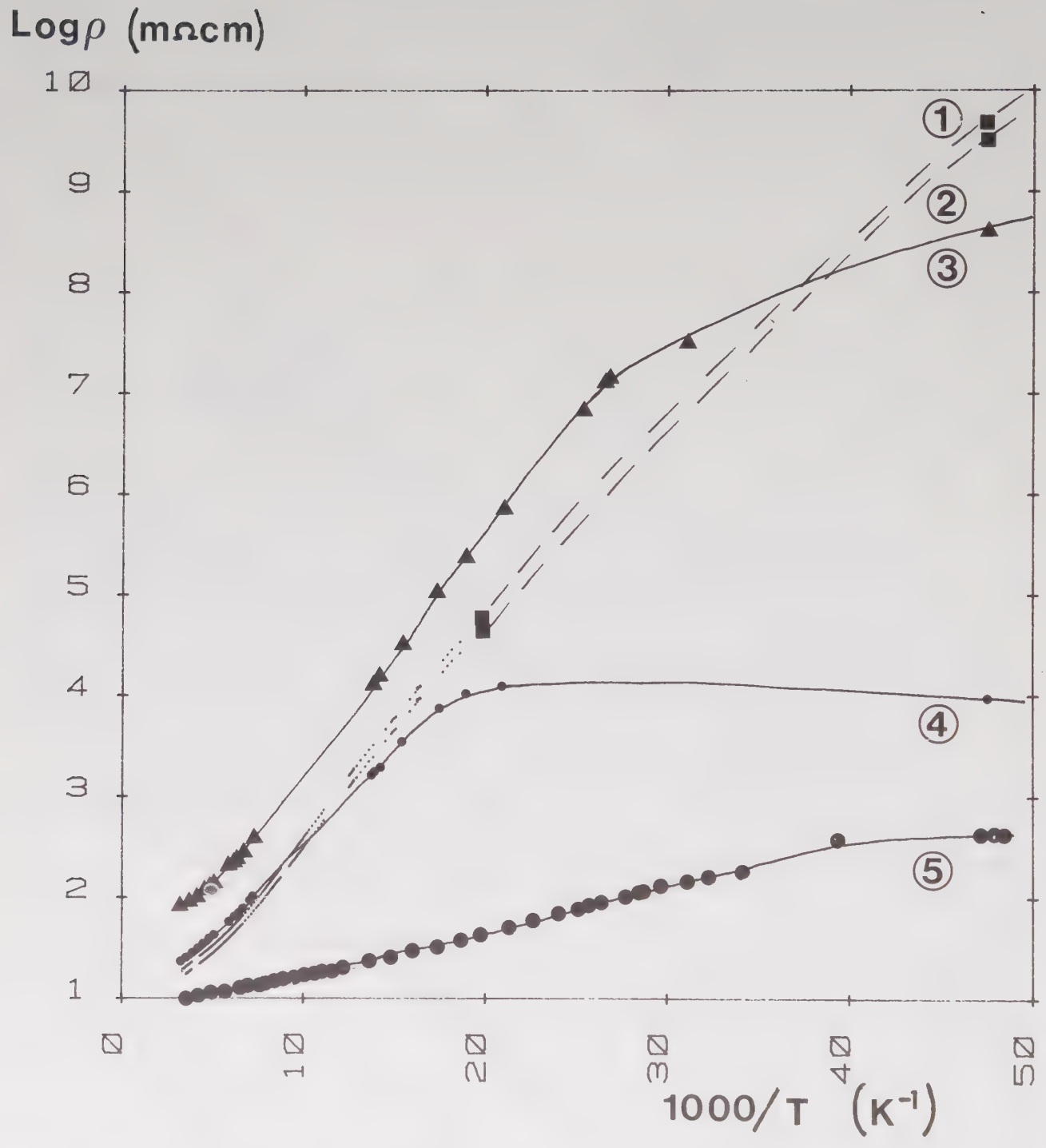


figure 2.3 : Log ρ en fonction de 1000/T pour différents SmS nominalement stoechiométriques entre 300K et 20K : (1) SmS 4a, (2) SmS 4b, (3) SmS 4c , (4) SmS 4d , (5) SmS 1b3.

Tableau 2.2: Résistivités ρ en mΩcm à différentes températures, Rapports de résistivité ρ77/ρ300, ρ40/ρ300, ρ20/ρ300 et énergies apparentes d'activation (meV) pour la conduction de nos échantillons comparés à ceux des autres.

Echantillon SmS	1a3	0a1	4a	4b	4c	4d	1b3	I.B.M [105]	A.F. Ioffe Institute [100,101, 118]
ρ300K	21	23,5	17,6	14,2	81	23,6	10	21,7	20-50
ρ77K	$1,15.10^3$	870	2.10^3	$1,5.10^3$	10^4	$1,4.10^3$	23	-	10^3
ρ40K	6.10^4	-	$7,9.10^4$	$5,1.10^4$	$6,6.10^6$	9.10^3	78	-	-
ρ20K	-	-	$4,2.10^9$	$3,3.10^9$	$4,2.10^8$	9.10^3	442	$3,6.10^6$	-
ρ77/ρ300	60	37	113	108	126	60	2,3	-	20-50
ρ40/ρ300	$2,9.10^3$	-	$4,5.10^3$	$3,6.10^3$	8.10^4	380	7,8	-	-
ρ20/ρ300	-	-	$2,4.10^8$	$2,3.10^8$	5.10^6	380	44	$1,66.10^5$	-
E_1 T > 500	-	-	-	-	-	-	-	-	86-100
E_2 300 < T < 400	55	-	-	-	-	-	30	-	≈ 50
E_3 300 < T < 150	23	21	26	26	27	25,5	5	-	-
E_4 150 < T < 40	43	38	45	45	44	35	8,3	42	28-37

tions de log ρ en fonction de 1000/T entre 300K et 20K pour différents échantillons de SmS nominalement stoechiométrique. On remarque :

- que tous les échantillons ont des énergies apparentes d'activation pour la conduction qui sont très voisines sauf l'échantillon SmS 1b3 ((5) sur la figure2.3) qui présente des énergies d'activation apparentes beaucoup plus faibles,
- et que certains des échantillons présentent une saturation marquée de la résistivité à basse température.

Il est à noter que contrairement aux autres échantillons, l'échantillon SmS 1b3 faisait partie d'un lot qui avait subi un recuit supplémentaire en ampoule de quartz sous atmosphère d'argon pendant 4 heures à 400°C. Tous les échantillons de ce lot ont présenté les mêmes caractéristiques :

- résistivité à 300K plus faible,
- énergies apparentes d'activation plus faibles,
- ρ20K/ρ300K plus faible de plusieurs ordres de grandeur.

Ce comportement est à rapprocher de celui observé dans les SmS surstoechiométriques (c.f. figure 1.22).

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau 2.2 où nous avons également porté les résultats obtenus par 2 autres laboratoires sur leurs meilleurs échantillons stoechiométriques. De la comparaison de ces différents résultats il ressort que les échantillons que nous avons étudiés sont probablement parmi les plus purs et les plus stoechiométriques que l'on sache obtenir à l'heure actuelle avec des rapports de résistivité ρ20/ρ300 allant jusqu'à $2{,}4.10^{8}$.

2.2.2 Résistivité électrique de $Sm\ S_{1-x}\ P_x$ en fonction de la température ($0{,}01 \lesssim x \lesssim 0{,}05$)

Sur la figure2.4 sont présentées les variations de la résistivité électrique en fonction de la température entre 400K et 77K pour différentes compositions de phosphore ($0{,}01 \lesssim x \lesssim 0{,}05$) ; on remarque sur ces courbes que :

-1- la résistivité est de type semiconducteur pour toutes les compositions,

-2- la résistivité décroît avec la concentration en phosphore,

-3- contrairement à SmS l'énergie apparente d'activation pour la conduction augmente continuement avec la température ; il n'existe aucun domaine de température où elle soit constante et ceci quelle que soit la composition,

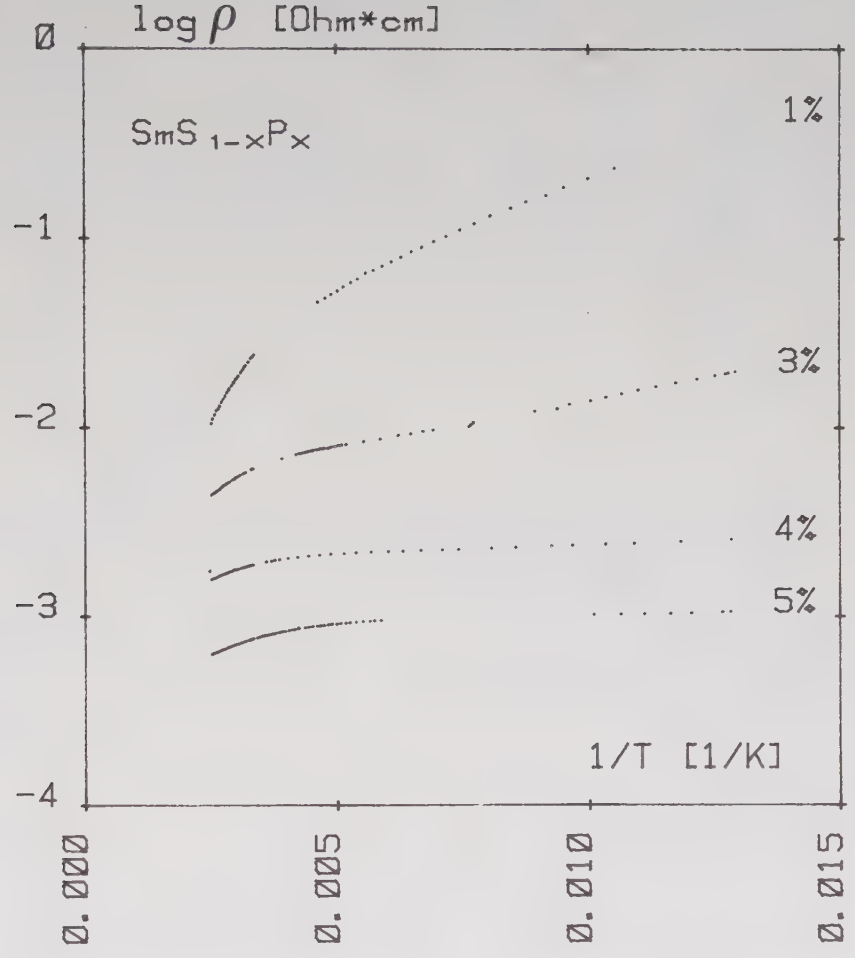


figure 2.4 : Log ρ en fonction de 1/T entre 400 K et 77 K pour Sm S_{1-x} P_x.

-4- l'énergie apparente d'activation pour la conduction à température donnée diminue quand on augmente la concentration en phosphore.

Les mesures ont été étendues jusqu'à 4K pour Sm $S_{0,96}$ $P_{0,04}$ et comme on peut le voir sur la figure 2.5 l'énergie apparente d'activation pour la conduction continue à décroître régulièrement quand la température diminue.

Dans le cas des Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$ présentés sur la figure 2.6 les résultats obtenus montrent une dispersion importante : Le comportement général est le même, les résistivités à 300 K sont voisines, mais les résistivités

à 20 K varient d'un échantillon à l'autre de plusieurs ordres de grandeur. Ceci résulte certainement d'une répartition inhomogène du phosphore et des défauts (impuretés, défauts de structure) dans les cristaux. La concentration reste cependant proche de 1% puisque le rapport de résistivité ρ_{77}/ρ_{300} de l'échantillon (4) figure 2.6 égal à 19 est malgré tout bien supérieur à celui de Sm $S_{0,97}$ $P_{0,03}$, ρ_{77}/ρ_{300} = 3,2.

L'échantillon Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$ présenté sur la figure 2.4 faisait partie d'un 2ème lot recuit à 500°C : sa résistivité était voisine de celle de l'échantillon (2) (figure 2.6), et la dispersion entre les différents échantillons de ce lot était négligeable.

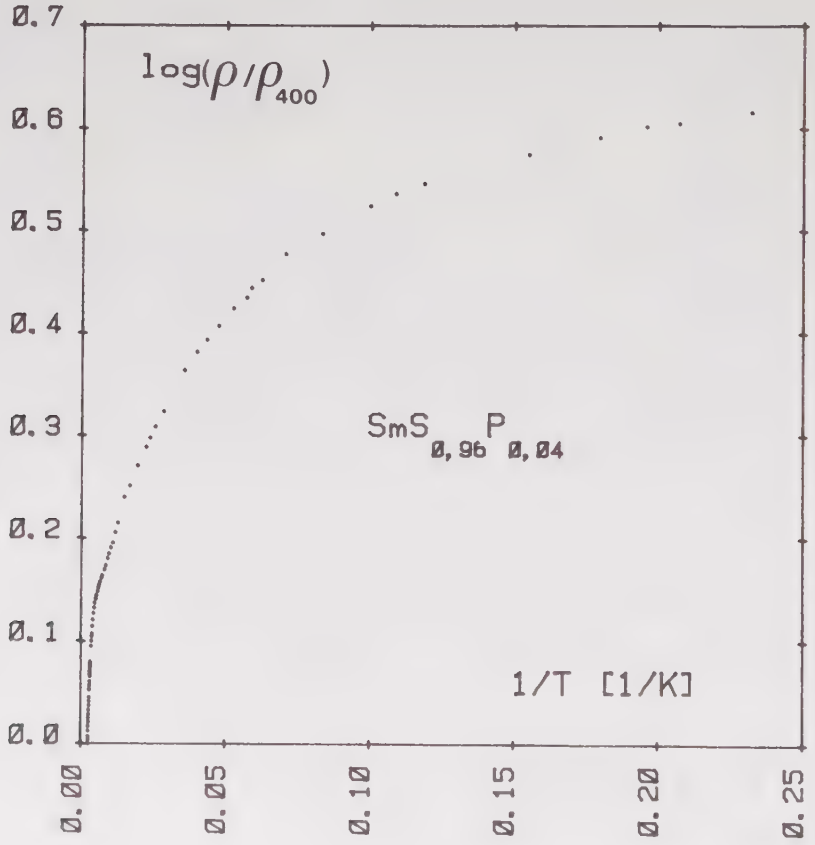


figure 2.5 : Logρ en fonction de 1/T entre 400K et 4K pour Sm $S_{0,96}$ $P_{0,04}$.

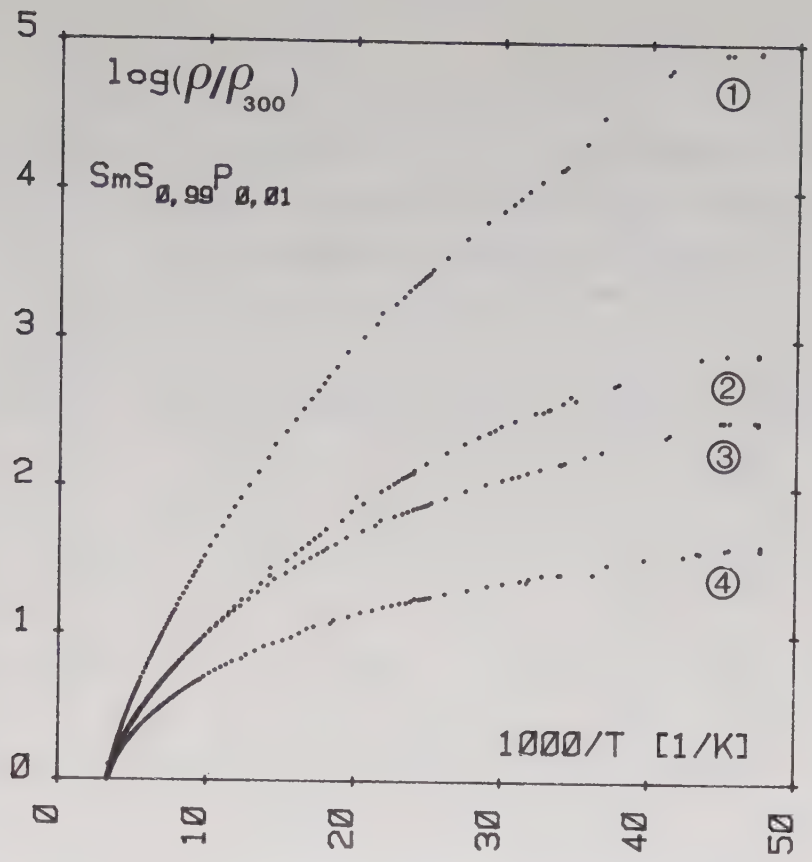


figure 2.6 : Log(ρ/ρ300) en fonction de 1/T entre 300K et 20K pour différents Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau 2.3 où nous avons porté les résistivités à 400, 300 et 77K, les rapports de résistivité et les énergies d'activation apparentes correspondantes pour les échantillons de la figure 2.4.

Tableau 2.3: Résistivités à 400, 300 et 77K, rapports de résistivité ρ77/ρ300 et énergies d'activation apparentes à 400, 300 et 77K pour $Sm\,S_{1-x}\,P_x$ ($0{,}01 \lesssim x \lesssim 0{,}05$). (cf. figure 2.4).

Concentration en P.	ρ400 (mΩcm)	ρ300 (mΩcm)	ρ77 (mΩcm)	ρ77/ρ300	E400 (meV)	E300 (meV)	E77 (meV)
1%	10,5	20,31	425	21	103	62	19
3%	4,4	6,1	19,9	3,25	44	24	10
4%	1,57	1,89	2,58	1,36	25	13	(1,7)
5%	0,63	0,76	1,06	1,39	25	13	(0,74)

2.3 INTERPRETATION ET DISCUSSION

2.3.1 SmS

On sait d'après les études antérieures (c.f. chapitre 1) que nous avons un semiconducteur de type n et que la source intrinsèque d'électrons est le niveau $4f^6$. Il nous faut cependant connaître la mobilité électrique et ses variations avec la température. Dans le tableau 2.4 nous donnons quelques valeurs mesurées à différentes températures (c.f. chapitre 3) du coefficient de Hall R_H, de la résistivité électrique ρ, de la mobilité de Hall $\mu_H = R_H/\rho$ et du nombre de porteurs correspondant $n = R_H/\rho$, ainsi que celles obtenues par d'autres laboratoires à 300K.

Comme on peut le voir les valeurs à 300K sont voisines et la mobilité varie peu avec la température. Nous la supposerons donc constante et égale à 15 $cm^2/V/s$ (c.f. tableau 2.4).

Nous allons maintenant présenter une première interprétation des propriétés de transport électronique de SmS dans un modèle intrinsèque et un modèle extrinsèque que nous comparerons.

Tableau 2.4: Résistivité , constante de Hall R_H, mobilité μ_H et nombre de porteurs à différentes températures de l'échantillon SmS oal, ainsi que les valeurs à 300K des autres laboratoires.

	I.B.M. [105]	A.F.Ioffe Institute [100,101,118]	Sm S_{oal}							
T(K)	300	300	300	211	174	109	93	84	74	63
ρ(mΩcm)	21,7	25-50	23,5	34	47,4	195	338	508	888	5833
R_H(cm^3/C)	0,69	0,625	0,348	0,557	0,82	2,75	4,53	6,45	9,5	70
μ_H(cm^2/V/s)	32	12,5-25	14,8	16,5	17,3	14,1	13,4	12,7	10,7	12
n(e^-/cm^3)	9.10^{18}	1.10^{19}	$1,8.10^{19}$	$1,12.10^{19}$	$7,62.10^{18}$	$2,27.10^{18}$	$1,38.10^{18}$	$9,68.10^{18}$	$6,57.10^{17}$	$8,9.10^{16}$

2.3.1.1 Modèle intrinsèque

Dans ce modèle nous supposons que la source unique d'électrons pour la bande de conduction est le niveau $4f^6$.

La bande de conduction est prise parabolique avec une masse effective $m^* = 0{,}78\ m_o$ [118] et une dégénérescence orbitale de 3 (c.f.§1.2.4). Les nombres de porteurs sont inférieurs à 10^{19}; on peut donc appliquer une statistique de semiconducteur non dégénéré à la bande de conduction, ce qui donne [15] :

$$n = (\rho\ e\ \mu_H)^{-1} = 3\ N_c\ e^{\mu/kT} \qquad (1)$$

avec $N_c(T) = \frac{1}{4}\ \left(\frac{2m^* kT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$

où le bas de bande de conduction est pris comme origine des énergies et où μ est le potentiel chimique.

Ces électrons proviennent du niveau $4f^6$. Leur excitation vers la bande de conduction, correspond à une transition $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e^-$ conduction. L'ion Sm^{2+} initial peut être dans différents états d'énergie, de degrés de dégénérescence différents correspondant aux différentes valeurs du moment cinétique total; il en est de même pour l'ion Sm^{3+}. Ceci doit être pris en compte, pour le calcul du nombre n_f d'électrons 4f localisés défini comme le nombre d'ions Sm dans l'état 2+ ; on obtient alors pour n_f (cf. annexe 1 une expression identique à celle obtenue pour un niveau d'impureté donatrice dans un semiconducteur normal :

$$n_f = \frac{N_f}{1 + G\ \exp\left[\ (\varepsilon_f - \mu)/kT\ \right]} \qquad (2)$$

où :

(i) - ε_f est la position effective du niveau d'impureté par rapport au bas de bande de conduction $\varepsilon_c (\varepsilon_c = 0)$, $\varepsilon_f < 0$:

$$(-\varepsilon_f) = E\ (4f^5\ 5d^1,\ {}^6H_{5/2},\ \Gamma_7) - E(4f^6\ 5d^0,\ {}^7F_0) \qquad (3)$$

= différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des configurations $4f^5$ Sm^{3+} et $4f^6$ Sm^{2+}, l'électron libéré étant mis au bas de bande de conduction $\varepsilon_c (=0)$,

= Eg, énergie de "gap".

(ii) - N_f est sa densité effective, $N_f = 4/a^3 = 1{,}88.10^{22}$ cm^{-3}, où a est le paramètre cristallin de la maille de Bravais de SmS ,

(iii) - G = G(T) est son degré de dégénérescence effectif (G = 1/2 pour un niveau simplement degénéré) :

$$G(T) = \left[2 + 4 \exp (-\Delta_2/kT) \right] / \left[1 + 3 \exp (-\Delta_1/kT) \right] \quad (4)$$

où Δ_1 et Δ_2 sont les énergies d'activation des 1° états excités des ions Sm^{2+} et Sm^{3+} (cf. § 1.6.2) :

$$\Delta_1 = E(4f^6, {}^7F_1) - E(4f^6, {}^7F_0) = 36 \text{ meV}$$

$$\Delta_2 = E(4f^5, {}^6H_{5/2}\,; \Gamma_8) - E(4f^5, {}^6H_{5/2}\,\Gamma_7) = 13 \text{ meV} .$$

On a alors :

$$n = N_f - n_f \quad (5)$$

A partir des équations (1), (2), (4) et (5), on déduit des valeurs mesurées de $\rho(T)$ les valeurs correspondantes de $\varepsilon_f(T)$ (figure 2.7). ε_f est trouvé dépendant de la température, cette dépendance est linéaire pour T > 150-200 K :

$$\varepsilon_f(300 \text{ K}) \simeq -225 \text{ meV et } d\varepsilon_f/dT \ (T > 200\text{K}) \simeq -0{,}65 \text{ meV/K}$$

Ce comportement est usuellement observé dans les semiconducteurs, l'énergie de gap $Eg(=-\varepsilon_f)$ variant avec la température [15]. Si l'on considère par exemple le cas de PbSe et PbTe on a Eg (300 K) égal à 160 meV (PbSe) et 190 meV (PbTe) avec dEg/dT (150K < T < 450 K) égal à 0,43 meV/K (PbSe) et 0,44 meV/K (PbTe) [119]. Cette variation résulte à la fois de la dilatation thermique et de l'influence des phonons sur la structure de bande [15] .

Cette augmentation de ε_f en valeur absolue est cohérente avec sa diminution sous pression comme pour PbTe et PbSe [119]. Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre 3 où nous étudierons l'effet de la pression sur les propriétés de transport de SmS.

Il est à noter que si l'on avait considéré le niveau $4f^6$ comme un simple niveau donneur sans dégénérescence (G = 1/2) on aurait obtenu des

valeurs pour ε_f et $d\varepsilon_f/dT$ plus faibles en valeur absolue avec une oscillation assez marquée de $\varepsilon_f(T)$ entre 150 K et 400 K correspondant aux variations de l'énergie apparente d'activation pour la conduction E_a.

Si ce modèle intrinsèque est valable nous en déduisons que l'énergie $(-\varepsilon_f)$ nécessaire pour délocaliser un électron 4f et l'amener au bas de bande de conduction vaut :

MODELE INTRINSEQUE (ε_f varie avec T, μ_H indépendant de T) :

$$(-\varepsilon_f) = E(4f^5\ 5d^1,\ {}^6H_{5/2},\ \Gamma_7) - E(4f^6\ 5d^0,\ {}^7F_o)$$

$$\simeq 225 \text{ meV à } 300 \text{ K}$$

et

$$d(-\varepsilon_f)/dT \simeq + 0{,}65 \text{ meV/K}.$$

Cette valeur de $(-\varepsilon_f)$ est proche de celle obtenue par d'autres auteurs par des mesures de résistivité [28] et effet Hall à haute température (T > 500K) [118] :

$-(-\varepsilon_f) = 240$ meV d'après [28] } valeurs supposées indépendantes
$-(-\varepsilon_f) = 230$ meV d'après [118]. } de la température

Il n'est donc pas possible, pour l'instant, d'écarter ce modèle intrinsèque pour expliquer la conductivité électrique de SmS. Cependant comme l'on sait qu'il y a environ 1% de défauts, un modèle extrinsèque parait plus approprié pour la conductivité électrique en dessous de 300K.

2.3.1.2 Modèle extrinsèque

Comme nous l'avons vu, dans certaines plages de température l'énergie apparente d'activation pour la conduction peut être considérée comme constante (c.f. figure 2.2 et tableau 2.2). Or dans un semiconducteur compensé de type n on observe à basse température 2 régimes successifs : un premier, d'énergie apparente d'activation $E_a = \frac{1}{2}\varepsilon_d$, puis à plus basse température un

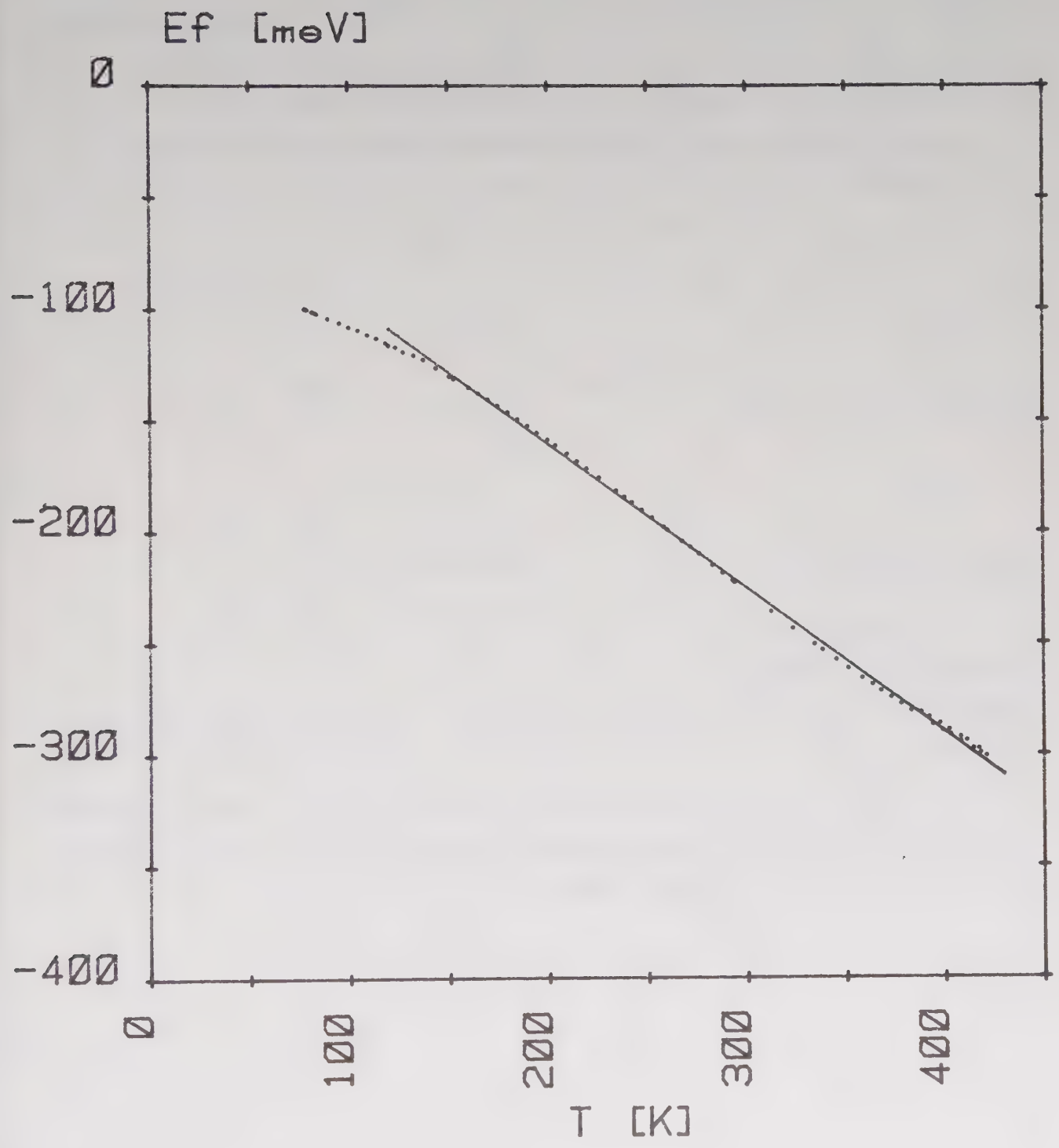


figure 2.7 : Variations de ε_f avec la température, obtenues à partir de la courbe $\rho(T)$ de la figure 2.2, dans le modèle intrinsèque en supposant que la mobilité de Hall a une valeur constante de 15 $cm^2/V.s$.

régime dans lequel E_a vaut ε_d, où ε_d est l'énergie du niveau donneur par rapport au bas de bande de conduction. On est tenté dans notre cas où $E_3 \simeq 1/2\ E_4$, d'attribuer ces 2 régimes à un niveau donneur dont l'énergie serait de l'ordre de $E_4 = -43$ meV et le régime de haute température T > 300K énergie d'activation E_2 dont on ne voit que le début, au niveau intrinsèque 4f (ε_f).

On prend donc le schéma énergétique représenté sur la figure 2.8 :

On a :

- <u>à T = 0</u> :

$n = p_a = p_v = 0$, $n_d = N_d - N_a$, $n_f = N_f$

- <u>à T ≠ 0</u> :

$n + n_d + n_f = N_d + N_f - N_a + p_a + p_v$.

On est à suffisamment basse température pour pouvoir négliger p_a et p_v, soit :
$p_a = p_v = 0$.

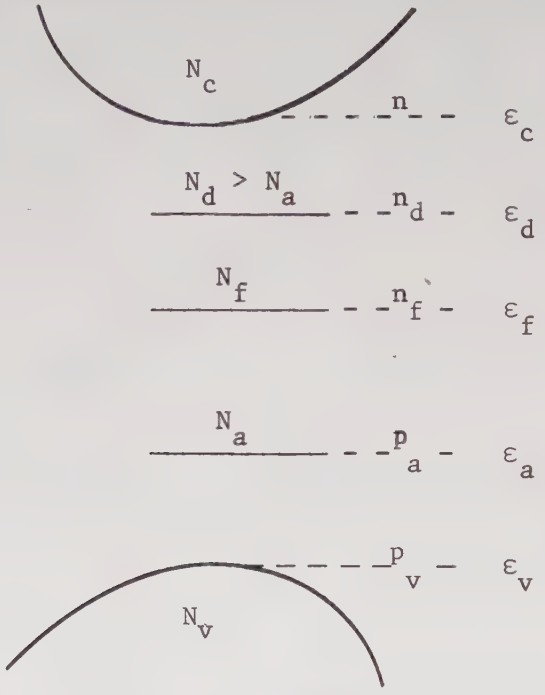


figure 2.8 : Schéma énergétique dans le modèle extrinsèque pour SmS.

N_f, n_f et ε_f ont la même signification que dans le modèle intrinsèque. Les niveaux ε_d et ε_f seront supposés indépendants de la température pour réduire le nombre de paramètres ajustables .

$$n = N_d + N_f - N_a - n_d - n_f \tag{6}$$

avec

$$n = 3N_c\, e^{\beta\mu} \tag{7}$$

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2}\, e^{\beta(\varepsilon_d - \mu)}} \tag{8}$$

et

$$n_f = \frac{N_f}{1 + G\, e^{\beta(\varepsilon_f - \mu)}} \tag{9}$$

où N_f est imposé, $N_f = \frac{4}{a3} = 1{,}88.10^{22}$ cm^{-3} et où N_d, N_a, ε_d et ε_f sont des paramètres ajustables.

A partir des équations (6), (7), (8) et (9) on peut éliminer μ et calculer n en fonction de T, N_d, N_a, ε_d et ε_f, et, donc $\rho = (n\ e\ \mu_H)^{-1}$.

Avec ce modèle nous avons ajusté la résistivité électrique de SmS 1a3 (figure 2.2). Le meilleur ajustement a été obtenu pour les valeurs suivantes des paramètres et est représenté sur la figure 2.9 :

MODELE EXTRINSEQUE (avec μ_H, ε_f et ε_d indépendants de T):

ε_d = - 35 meV $N_a = 5.10^{18}$ cm^{-3}

ε_f = - 300 meV $N_d = 1{,}1.10^{20}$ cm^{-3}

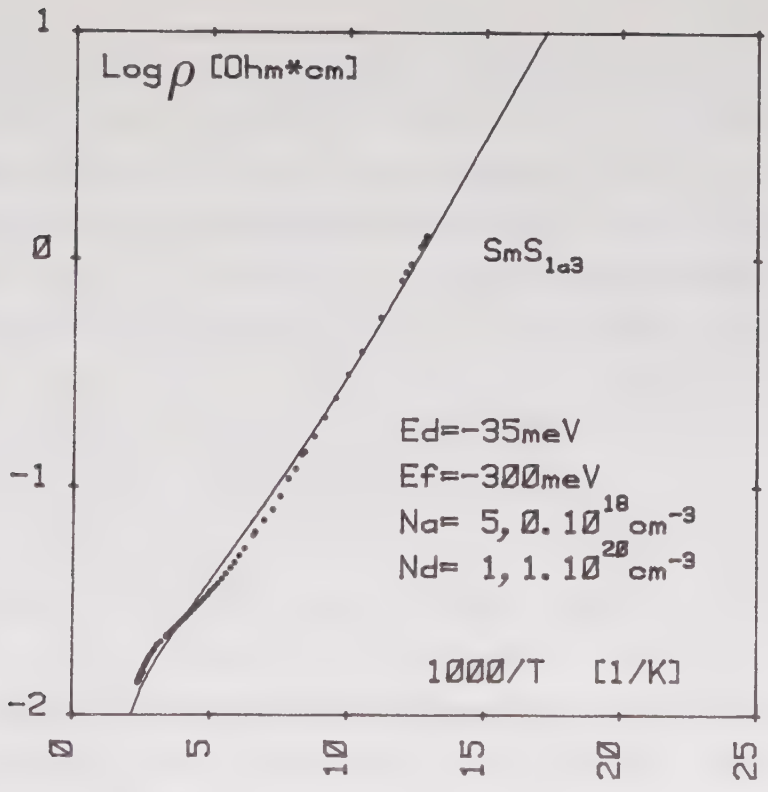


figure 2.9 : Résistivité électrique de l'échantillon SmS 1a3 en échelle log ρ vs 1/T : - points = valeurs expérimentales, ligne continue = modèle théorique extrinsèque avec μ_H, ε_d et ε_f indépendants de T.

Dans ce modèle extrinsèque ces densités de donneurs $N_d = 1{,}1.10^{20}$ et d'accepteurs $N_a = 5.10^{18}$ que l'on trouve sont donc cohérentes avec les densités d'impuretés et de défauts de structure que l'on sait présents dans SmS (c.f. § 2.1).

Cependant dans les semiconducteurs habituels avec de telles concentrations de niveaux donneurs ($1{,}1.10^{20}$ cm^{-3}) on a apparition d'une bande d'impureté. Le critère d'apparition d'une telle bande d'impureté est que la distance moyenne entre 2 impuretés $d = (\frac{3}{4\pi N_d})^{1/3} \simeq 13$ Å soit comparable à l'extension spatiale r_o de l'orbitale localisée du niveau d'impureté [121]. Pour évaluer r_o nous allons prendre un modèle hydrogénoïde. On a alors [15] :

$$r_o = \frac{m_o}{m^*}.E.a_o \qquad \text{et} \qquad (-\varepsilon_d) = \frac{m^*}{m_o}.E^{-2}.13{,}6 \text{ eV},$$

où m_o est la masse de l'électron libre, a_o le rayon de la 1° orbite de Bohr de l'hydrogène et E la constante diélectrique. Avec $m^* = 0{,}78\ m_o$, de la valeur de $\varepsilon_d = -35$ meV on déduit $E \simeq 17$ et donc $r_o \simeq 11{,}5$ Å.

Donc pour un niveau hydrogénoïde classique on devrait avoir formation d'une bande d'impureté avec une conductivité quasi indépendante de la température, contrairement à ce que l'on observe. De plus la valeur trouvée pour la constante diélectrique E = 17 est bien plus grande que celle qui a été mesurée dans le composé voisin EuS : E = 5 [122].

Ce niveau donneur est donc différent des niveaux donneurs dans les semiconducteurs usuels. Son extension spatiale doit être beaucoup plus faible que celle d'un niveau hydrogénoïde. Son origine se rattache donc à la nature très particulière de SmS avec les niveaux 4f très localisés ($r_o \simeq 0{,}3$ Å), ne formant pas de bandes bien que leur densité soit de $1{,}88.10^{22}$ cm^{-3}.

L'hypothèse la plus vraisemblable pour ces 10^{20} niveaux donneurs par cm^3 et qui soit compatible avec une extension très faible des orbitales localisées correspondantes est qu'il s'agit de niveaux 4f. Ces niveaux 4f seraient ceux de samariums proches d'un défaut ponctuel ou étendu qui favoriserait la délocalisation de l'électron 4f. Nous pensons plus particulièrement aux samariums d'écart à la stoéchimétrie qui seraient d'après

A.V. GOLUBKOV et al [12] (cf. chapitre 1, § 1.8) en position interstitielle, premiers voisins d'une lacune de soufre, et aux oxygènes (0,8 %). Ces derniers qui sont isoélectroniques avec le soufre, vont probablement se mettre en position substitutionnelle sur le réseau soufre. Des études récentes semblent indiquer qu'ils favorisent la délocalisation des électrons 4f des samariums premiers voisins [123].

Ce modèle extrinsèque que nous venons de présenter rend bien compte de ces résultats expérimentaux. Néanmoins, il est clair que d'autres modèles extrinsèques pourraient aussi bien en rendre compte (en particulier en admettant des variations possibles de ε_d et ε_f avec la température ce qui sera discuté au chapitre 3). La validité de tels modèles avec beaucoup de paramètres ne peut être testée que sur un grand nombre de résultats expérimentaux.

2.3.1.3 Résistivité très basse température (T < 50 K)

Les 2 modèles que nous venons de développer ne sont plus applicables à très basse température où l'on observe une saturation de la résistivité. Cette saturation de la résistivité résulte de l'apparition à très basse température de régimes de conduction de type "hopping" (c.f.§ 2.3.2.2) ou par bande d'impuretés [120, 121]. L'échantillon contient d'autant plus d'impuretés que la saturation a lieu à plus haute température. Dans le cas de l'échantillon SmS 1b3, avec une énergie apparente d'activation pour la conduction très faible $E_4 \simeq 8$ meV, la conduction en dessous de 300K est plus probablement du type "fixed range hopping" (c.f.§ 2.3.2.2) que du type excitation d'électrons d'un niveau donneur vers la bande de conduction.

*

Les modèles intrinsèque et extrinsèque semblent donc être à même de décrire convenablement la résistivité électrique de SmS et il n'est pas possible pour l'instant de faire un choix. Cependant notre connaissance de la pureté des cristaux utilisés nous fait donner la préférence au modèle extrinsèque. Ce point sera rediscuté dans le chapitre suivant.

Il n'en reste pas moins que dans les 2 modèles l'énergie nécessaire pour délocaliser un électron 4f est trouvée du même ordre de grandeur :

$$(-\varepsilon f) = E(4f^5\ 5d^1,\ {}^6H_{5/2},\ \Gamma_7) - E(4f^6\ 5d^0,\ {}^7F_0) \simeq 200 \text{ à } 300 \text{ meV à } 300 \text{ K}$$

2.3.2 $Sm\ S_{1-x}\ P_x$

Les mesures de paramètre cristallin et de susceptibilité magnétique ont clairement montré que chaque phosphore faisait transiter ses 6 premiers voisins Sm vers l'état 3+ libérant ainsi 6 électrons (cf.§1.5). A chaque phosphore qui a une charge nucléaire et un électron de moins que le soufre va être associé un niveau accepteur proche de la bande de valence et pouvant accueillir 1 électron.

Si les 5 autres électrons vont dans la bande de conduction on devrait avoir une conductivité minimum de 2000 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ par % P à toute température (on a pris la même mobilité que dans SmS). Or même à 400K la conductivité de $Sm\ S_{0,99}\ P_{0,01}$ n'est que de 100 $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Elle est de plus thermiquement activée et n'est plus que de 2 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ à 77K. Les 5 électrons libérés sont donc localisés au voisinage du phosphore.

2.3.2.1 Modèle théorique

J.C. Parlebas et collaborateurs [124] ont développé un modèle théorique sur l'influence des défauts de substitution du soufre, P, As, O, etc... sur la structure électronique f et d de SmS. Dans leur modèle, le cristal parfait est représenté par une bande de conduction 5d et un état localisé 4f (de type 1s) en-dessous de la bande de conduction. L'impureté de substitution est supposée avoir pour effet principal d'augmenter les intégrales de transfert f-d et d-d entre les 6 premiers voisins de l'impureté, avec comme résultat :

-a- Un état liant d et un état antiliant d sortent de la bande de conduction d. L'état liant est en dessous du niveau de Fermi et l'état antiliant au dessus de la bande de conduction, ceci pour chaque samarium premier voisin de l'impureté.

-b- Un état f par samarium 1° voisin de l'impureté est repoussé vers les hautes énergies et reste localisé dans le gap ou forme un état lié virtuel résonnant dans la bande de conduction.

On sait que les 6 samariumspremiers voisins du phosphore deviennent 3+ en libérant chacun un électron, il est donc raisonnable de penser que les six niveaux liants d vont être plus profonds en énergie que les 6 niveaux f déplacés et que ces derniers sont dans la bande de conduction.

Nous avons donc maintenant 6 niveaux localisés par phosphore proches de la bande de conduction avec chacun un électron et comme nous l'avons déjà indiqué un niveau accepteur par phosphore.

On peut donc appliquer, a priori, le même modèle extrinsèque que pour SmS. Cependant maintenant le seul paramètre inconnu est la position du niveau liant d : ε_d.

On a en effet :

$$\begin{cases} N_f = 1{,}88.10^{22} \left(\frac{a(o)}{a(x)} \right)^3 \left[1 - 6.x \right] \\ N_d = 6.x.N_f \\ N_a = x.N_f \end{cases}$$

où a(x) est le paramètre cristallin de $Sm\ S_{1-x}\ P_x$ et x la concentration en phosphore : x = 0,01 etc...

La position du niveau intrinsèque ε_f sera prise égale à la valeur trouvée précédemment pour SmS dans le modèle extrinsèque, diminuée en valeur absolue d'une quantité fonction de la réduction du paramètre cristallin avec la concentration en phosphore. Cette réduction peut être estimée d'après les mesures de $d\varepsilon_f/dP$ en fonction de la pression (c.f. chapitre 1), de da/dP [35] et de da/dx, soit : $\varepsilon_f = (-300+520.x)$ meV.

Cependant les concentrations de niveaux donneurs et accepteurs sont maintenant très élevées, $N_d = 1{,}13.10^{21}$ cm^{-3} et $N_a = 1{,}88.10^{20}$ cm^{-3} pour x = 0,01. Ceci correspond à une distance moyenne entre niveau donneur d de 6 Å. La condition d'apparition d'une bande d'impureté sera donc certainement vérifiée pour x = 0,03, x = 0,04 et x = 0,05. La seule concentration étudiée où le modèle a une chance de s'appliquer est donc x = 0,01.

En prenant pour la mobilité électronique la valeur mesurée dans SmS on a ajusté les variations de la résistivité électrique ρ de $Sm\ S_{0,99}\ P_{0,01}$ en fonction de la température. La valeur de ε_d ainsi trouvée est :

$$\varepsilon_d = -\ 50 \pm 5 \text{ meV}$$

Cependant l'ajustement n'est correct que pour T > 300K, les valeurs théoriques de ρ deviennent beaucoup plus grandes que les valeurs expérimentales pour T < 300K.

Donc si ce modèle est applicable, il n'est valable qu'à haute température, le mécanisme de la conduction étant différent en dessous de 300K.

2.3.2.2 Résistivité basse température (T < 300K)

Comme nous venons de le voir les variations de la résistivité électrique de Sm S_{1-x} P_x ne peuvent pas s'interpréter dans un modèle d'excitation électronique des niveaux localisés vers la bande de conduction sauf peut-être pour Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$ pour T > 300K. Les densités de niveaux localisés dans la bande interdite (> 10^{21}) sont ici comparables aux densités d'états localisés dans la bande interdite de mobilité des semiconducteurs amorphes [125] et les mécanismes de transport sont certainement du même type.

La distribution spatiale des impuretés ionisées se traduit par un champ électrostatique spatial aléatoire qui induit une dispersion en énergie des états localisés. Comme il n'y a que 5 états donneurs sur 6 qui sont occupés, il y aura des états localisés E_i occupés au dessous et des états localisés vides E_j au dessus du niveau de Fermi. La conduction se fera par sauts élémentaires des électrons; d'un état localisé R_i d'énergie E_i vers un état localisé R_j d'énergie E_j, (ou d'un état j vers i), autour du niveau de Fermi. Dans un tel processus l'électron gagne (ou perd) une énergie $E_j - E_i$. Cette énergie sera fournie par l'absorption (ou l'émission) d'un phonon. C'est ce que l'on appel la conduction par saut assistée par les phonons, ("phonon assisted hopping").

On montre que la fréquence de saut élementaire est proportionnelle à e^{-2R_{ij}/r_o} $e^{-(E_j-E_i)/kT}$ où R_{ij} est la distance entre les sites i et j, r_o l'extension spatiale de l'orbitale localisée et E_i et E_j les énergies des états localisés [125].

Si les distances R_{ij} sont grandes devant r_o (cas des faibles concentrations d'impuretés) le facteur e^{-2R_{ij}/r_o} va dominer et il n'y aura de sauts qu'entre impuretés proches . On montre alors que la résistivité varie en $e^{Ea/kT}$ [125]. C'est le régime de "fixed range hopping", que l'on observe couramment dans les semiconducteurs compensés à basse température [121] (Ea ≃ 0,1 à 5 meV).

Dans les autres cas, il pourra y avoir des sauts entre sites plus éloignés, mais dont la différence d'énergie sera plus faible, c'est le régime de "variable range hopping" (VRH). Ce régime de V.R.H. est usuellement observé dans les semiconducteurs compensés à très basse température quand la probabilité de trouver un phonon d'énergie suffisante pour un saut entre premiers voisins devient trop faible, et dans les semiconducteurs amorphes où les densités d'états localisés sont très élevées. On montre alors que la résistivité varie en général comme $\exp\left[(To/T)^{1/4} \right]$, avec dans le modèle le plus simple [121] :

$$To = \frac{512}{9\pi} \frac{1}{r_o^3 N_F k}$$

où k est la constante de Boltzmann, r_o l'extension spatiale des orbitales localisées et N_F la densité d'états en énergie autour du niveau de Fermi. Les états localisés sont supposés répartis aléatoirement dans l'espace et la densité d'états N_F est supposée constante.

Dans notre cas avec des nombres totaux de niveaux localisés de l'ordre de 10^{21}, 10^{22} cm^{-3} on est plus proche des semiconducteurs amorphes que des semiconducteurs fortement compensés. En effet comme on peut le voir sur les figures 2.4, 2.5 et 2.6, l'énergie d'activation pour la conduction varie avec la température. Nous avons donc tracé les variations de la résistivité en fonction de la température dans une échelle $\log\rho = f(T^{-1/4})$. Le seul domaine de température où les variations peuvent être considérées comme linéaires est de 20K à 120K et ce pour les seuls Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$ (voir figure 2.10).

La pente de la droite, B, varie suivant les échantillons de 7,7 à 23 avec une valeur moyenne de 15,5. Ce qui donne pour To :

$$To = 5{,}8.10^4 K$$

On sait que la distance moyenne d entre sites localisés (phosphores) est de l'ordre de 6 Å. On a donc une limite supérieure pour l'extension spatiale r_o des orbitales localisées qui est de 6 Å. De la valeur trouvée pour To et de son expression théorique on peut donc déduire une limite inférieure pour N_F :

$$N_F > 1{,}7.10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$$

Comme la densité totale de niveaux localisés donneurs est de $1{,}13.10^{21}$ cm^{-3}, la dispersion en énergie ΔE est au plus de :

$$\Delta E \lesssim \Delta E_{max} = 1{,}13.10^{21}/N_F = 66 \text{ meV}$$

Cette limite maximale pour la dispersion en énergie des états localisés donneurs est cohérente avec la position de ces niveaux déduite de l'ajustement de $\rho(T)$ à $T > 300K$: par rapport à la bande de conduction, $\varepsilon_d \simeq -50$ meV, et par rapport aux niveaux 4f intrinsèques, $\varepsilon_f - \varepsilon_d \simeq -250$ meV.

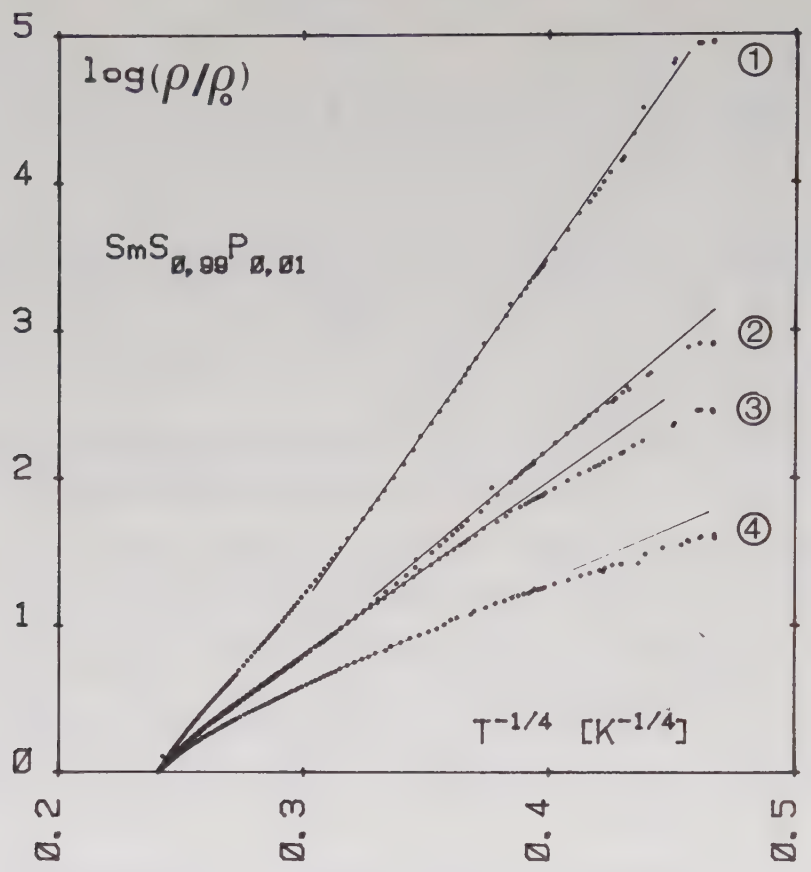


figure 2.10: Log ρ/ρ_o en fonction de $T^{-1/4}$ pour les Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$ de la figure 2.6: $\rho_o = \rho(300K)$.

Comme nous venons de le voir, un mécanisme de conduction de type V.R.H. semble à même d'expliquer la conductivité électrique de Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$ à basse température (T < 200K). Ceci est cohérent avec une densité d'états donneurs de l'ordre de 10^{21} cm^{-3}, conduisant à une distance moyenne d entre niveaux de l'ordre de 6 Å. Avec une distance d aussi faible, il sera facile pour les électrons de sauter sur des niveaux localisés éloignés et on comprend donc que l'on ait un régime de variable range hopping et non de fixed range hopping. Cependant cela suppose que les états localisés donneurs ont une faible dispersion en énergie (< 50 meV) et que les orbitales localisées ont une extension spatiale faible (< d = 6 Å) .

Pour les plus hautes concentrations de phosphore (4 et 5%) les niveaux ne sont certainement plus localisés et donnent naissance à une bande étroite d'impuretés proche de la bande de conduction. Comme il y a des niveaux accepteurs, cette bande ne sera que partiellement pleine et on doit donc s'attendre à une conduction de type métallique, avec cependant une mobilité faible puisque la bande est étroite et qu'il y a beaucoup de défauts. On aura alors une résistivité indépendante de la température. Cependant à haute température les électrons pourront être thermiquement excités dans la bande de conduction

dont la mobilité est plus élevée. On devra donc observer une décroissance rapide de la résistivité au delà d'une certaine température T, avec kT de l'ordre de grandeur de l'énergie E_a de bande interdite de mobilité entre la bande de conduction et la bande d'impureté.

C'est ce que l'on observe effectivement pour les concentrations 4 et 5% : La résistivité est pratiquement constante en dessous de 200K et commence ensuite à décroître d'une manière appréciable au delà de 200-300K, ce qui donne $E_a \simeq$ 20-30 meV. Pour Sm $S_{0,97}$ $P_{0,03}$, on observe un comportement plus complexe, intermédiaire entre ceux observés pour x = 0,01 et x = 0,04 et 0,05.

2.4 CONCLUSION

Nous avons montré que dans SmS quelque soit le modèle utilisé, intrinsèque ou extrinsèque, 1'énergie nécessaire pour délocaliser un électron 4f à 300 K est au moins de 1'ordre de 200 à 400 meV contrairement à ce qui avait été déduit par certains auteurs de mesures d'absorption optique [29,30]. Bien que les résultats puissent aussi bien s'expliquer dans un modèle intrinsèque que dans un modèle extrinsèque, le modèle extrinsèque parait plus raisonnable puisque les concentrations d'impuretés données par l'analyse chimique sont élevées ($\simeq$ 1% at) et que 1'on sait SmS ne pas être parfaitement stoechiométrique. Les expériences sous pression présentées dans le chapitre suivant nous permettront de conclure.

Les mesures de résistivité électrique nous ont permis de montrer que dans le système Sm S_{1-x} P_x ($x \lesssim 0,05$), les 6 électrons libérés par la transition 2+ → 3+ des 6 premiers voisins Sm de chaque phosphore restaient localisés. En utilisant le modèle proposé par J.C. Parlebas et al. [124] nous avons pu expliquer qualitativement les différents mécanismes responsables de la conduction dans Sm S_{1-x} P_x. En particulier, à basse température (T < 300K), on observe le passage d'un mécanisme de conduction de type "variable range hopping" (x = 1%) à un mécanisme de conduction par bande d'impureté (x = 0,04 et 0,05). Les états responsables de la conduction sont des états de type d extraits de la bande de conduction. Pour les faibles concentrations ils sont localisés. Quand la concentration en phosphore augmente ils forment une bande d'impureté qui finit par combler la bande interdite entre les niveaux 4f et la bande de conduction et provoque la transition vers 1'état de valence intermédiaire à la concentration critique ($x \simeq$ 5-6%).

Remarquons que les niveaux donneurs ε_d du modèle extrinsèque appliqué à SmS, et des Sm voisins d'un phosphore dans Sm S_{1-x} P_x semblent de nature différente : associés à une orbitale 4f dans le premier cas, mais non dans le second.

CHAPITRE 3

EFFET DE LA PRESSION SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUES DE SmS

Par application d'une pression hydrostatique, P, on peut obtenir SmS dans différents états de valence : valence 2+ à P = 1 bar, transition vers un état de valence intermédiaire homogène ≃ 2,7 à P = 6,5 kbar à T = 300 K, et passage progressif vers l'état 3+ à plus haute pression (cf. chap. 1). La pression est donc un paramètre extérieur idéal pour l'étude de SmS dans ses différents états de valence.

Dans le premier paragraphe nous décrirons les différents dispositifs de pression que nous avons utilisés et qui nous ont permis d'étudier les propriétés de transport électroniques de SmS (résistivité électrique ρ, coefficient de hall R_H, mobilité de hall μ_H, et magnétorésistance transverse α) en fonction de la pression P, de 1 bar à ≃ 20 kbar et en fonction de la température T de ≃ 2 K à 400 K.

Nous montrerons ensuite dans le paragraphe 2 comment nous avons déterminé le diagramme de phase Pc (Tc) de SmS entre 60 K et 360 K par des mesures de résistivité électrique en fonction de la pression à différentes températures.

Le paragraphe 3 sera consacré à l'étude des propriétés de transport électroniques ρ, R_H, μ_H et α dans la phase semiconductrice de SmS (P < Pc). Il nous permettra de compléter les résultats présentés au chapitre 2 sur SmS. Nous essayerons en particulier de voir quel est le rôle joué par les défauts et les impuretés dans ces propriétés et quelle peut être leur influence sur le changement de valence à Pc.

Le 4ème paragraphe sera consacré à l'étude de la phase de valence intermédiaire homogène (P > Pc). Nous y étudierons les modifications des propriétés de transport ρ et R_H avec la valence de Sm quand on passe d'une valence ≃ 2,7, P ≃ Pc, à une valence proche de 3+, P >> Pc.

3.1 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Nous avons signalé à plusieurs reprises dans les chapitres précédents l'influence des conditions expérimentales sur les résultats obtenus sur SmS, en particulier sous pression. Nous nous sommes donc attachés à réaliser ces mesures dans les meilleures conditions possibles, à savoir :

- i - Tous les échantillons utilisés ont été des monocristaux de très petite taille ($\simeq 0{,}2 \times 0{,}4 \times 1$ mm^3) provenant du même lot de fabrication. Ils ont été décrits dans le chapitre 2.

- ii - Nous avons travaillé, dans la mesure du possible, dans des conditions de pression parfaitement hydrostatique.

- iii - Nous avons vérifié chaque fois que cela était possible la réversibilité des résultats obtenus (mesures à P et T croissant et décroissant) et leur reproductibilité par des mesures sur des échantillons différents.

A cet effet, deux appareillages de haute pression ont été utilisés suivant la gamme de pression et de température explorés :

- i - Un compresseur à gaz hélium : La pression est transmise par le gaz hélium et est donc parfaitement hydrostatique. Toutes les mesures à $P < Pc$ et la détermination du diagramme de phase ont été effectuées avec cet appareillage.

- ii - Une chambre de compression à liquide : La pression est transmise par un liquide (kérosène). La pression est appliquée dans le liquide à la température ambiante. Au refroidissement le liquide se solidifie et les conditions de pression sont donc moins hydrostatiques : on a une pression quasi-hydrostatique. La plupart des mesures à $P > Pc$ ont été effectuées avec cet appareillage, l'appareillage précédent ne permettant pas d'obtenir des températures inférieures à 40 K au dessus de Pc.

Ces mesures haute pression ont été effectuées en collaboration avec M. Konczykowski du Centre de Recherche sur les Hautes Pressions "Unipress", de l'Académie des Sciences Polonaise , sur les appareils haute pression de ce même centre. Elles ont été effectuées en partie en Pologne au centre "Unipress" et en partie à la SESI à Fontenay-aux-Roses.

3.1.1 Appareillages haute pression

3.1.1.1 Chambre et compresseur à gaz : pression parfaitement hydrostatique

Cet appareillage est constitué de trois parties : un compresseur à gaz, un capillaire de raccordement souple et une chambre de mesure haute pression en cuivre-béryllium. L'ensemble est représenté sur la figure 3.1.

Le compresseur à gaz est un compresseur G.C.A. de "Unipress" à 2 étages de compression permettant d'obtenir des pressions d'hélium gaz jusqu'à 15-18 kbar dans le dernier étage de compression. Celui-ci est relié à la chambre de mesure par un capillaire souple en acier inoxydable, ce qui permet de placer aisément la chambre dans différents appareils de mesure (cryostat, aimant, etc, ...).

La chambre de mesure et ses différents éléments sont représentés sur la figure 3.2. Elle est en cuivre-béryllium, ce qui assure une bonne homogénéité et stabilité de la température ; de plus ce matériau est non magnétique, et il est donc possible d'effectuer des mesures sous champ magnétique. Un passage de fils électriques étanche permet d'effectuer les mesures de propriétés de transport. L'étanchéité de la chambre est réalisée par des bagues en cuivre-béryllium étamées (c.f. figure 3.2).

L'échantillon est monté sur le porte-échantillon et connecté électriquement à l'indium. La chambre est ensuite fermée, balayée à l'hélium et introduite dans un cryostat à hélium classique. Un enroulement chauffant placé autour de la chambre permet de réguler la température. Celle-ci est mesurée soit à l'intérieur de la chambre par un thermocouple ($\Delta T \simeq 0{,}1$ K), soit à l'extérieur de la chambre par une résistance de carbone étalonnée (cf. Chap.2).

Outre l'hydrostaticité de la pression, l'avantage d'un tel appareil est la possibilité de faire varier indépendamment la température et la pression. On peut donc faire soit des isothermes (T constant, P varie), soit des isobares (T varie, P constant).

La pression peut être modifiée de manière quasicontinue ($\Delta P < 50$ bars) entre 1 bar et 15 kbar pour $T > 77$ K. Au dessous de 77 K, on est limité en pression par la solidification de l'hélium. La pression est mesurée à la température ambiante dans le dernier étage de compression par une jauge de manganin avec une précision absolue de ± 50 bar jusqu'à 15 kbar et dans la chambre de mesure par une résistance de InSb calibrée [126] avec une précision relative de ± 50 bars. Cette dernière mesure sert uniquement à vérifier que le capillaire n'est pas bouché par un bouchon d'hélium solide et que donc la pression est bien la même dans la chambre et dans le dernier étage de compression.

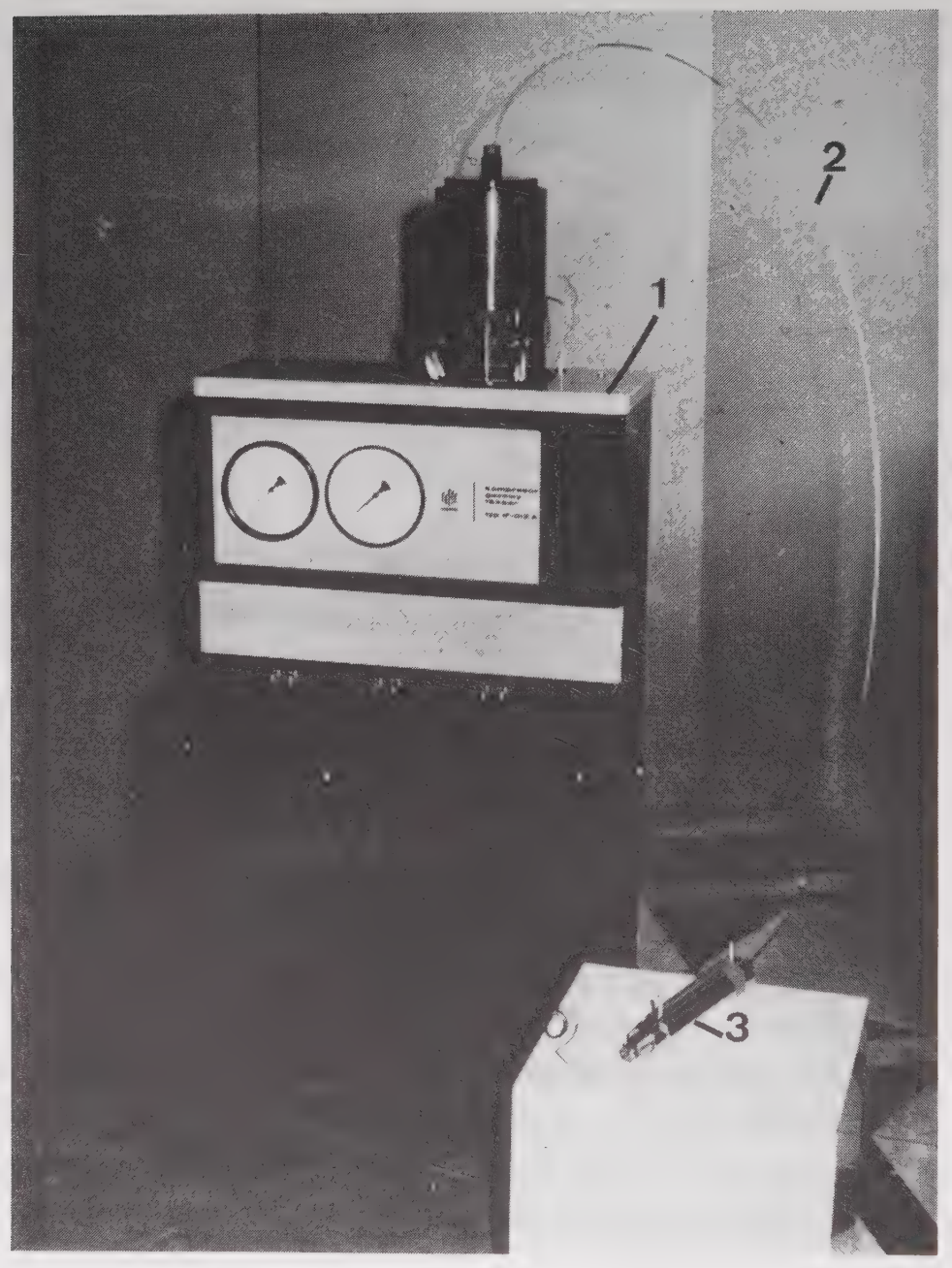
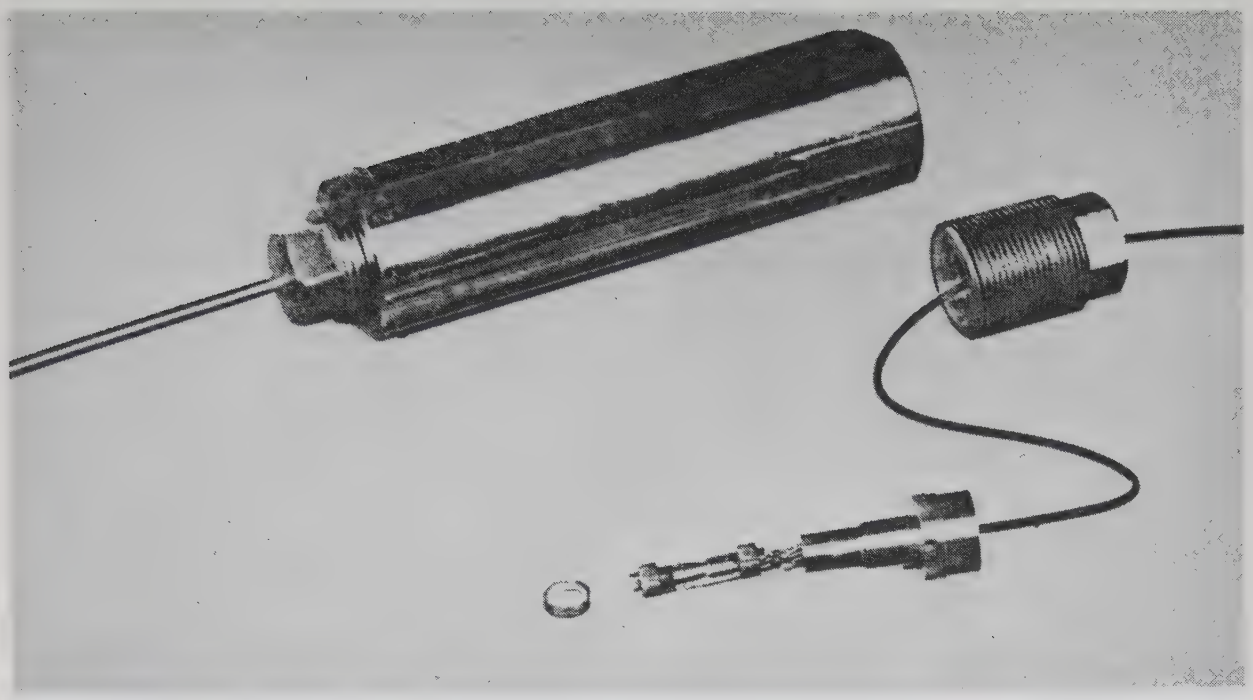


figure 3.1 : Ensemble de mesure haute pression à gaz :
(1) compresseur, (2) capillaire souple de raccordement,
(3) chambre de mesure haute pression.



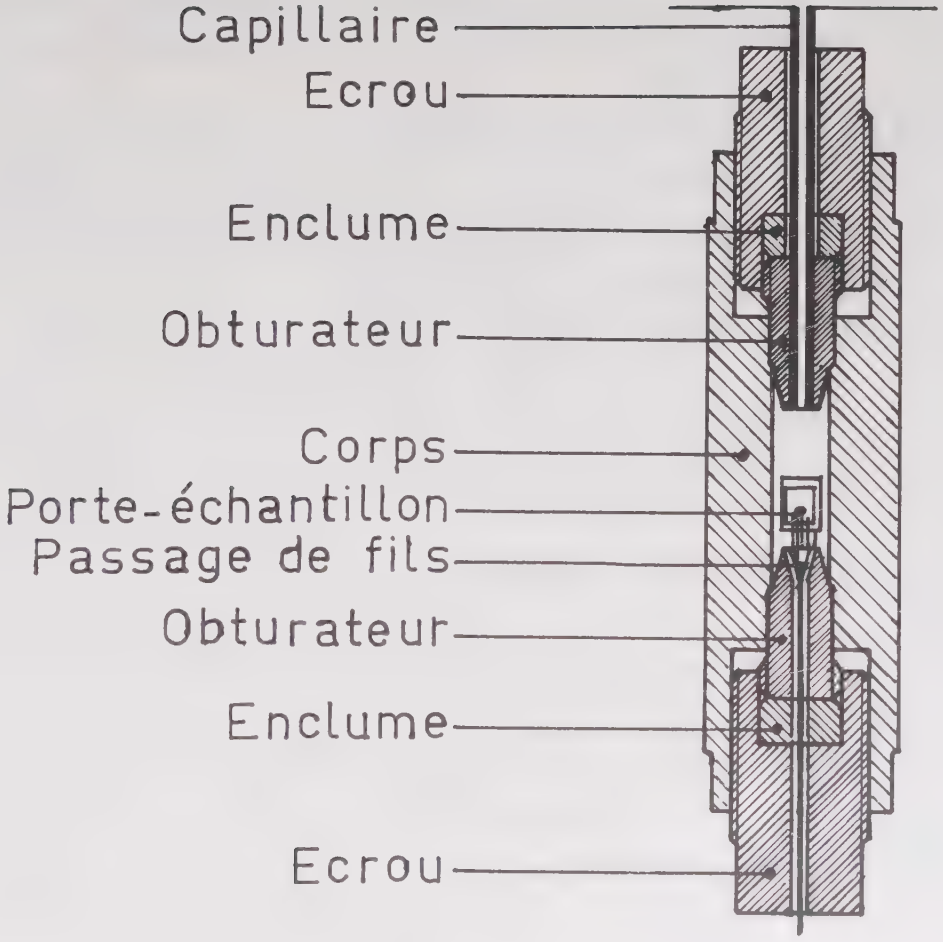


figure 3.2 : Chambre de mesure haute pression à gaz.

3.1.1.2 Chambre haute pression à liquide : pression quasihydrostatique

La chambre haute pression à liquide est représentée sur la figure 3.3. Elle est également en cuivre-béryllium. La partie porte-échantillon et le corps de la chambre sont identiques à ceux de la chambre précédente.

L'échantillon est monté sur son support et placé dans la chambre. On remplit ensuite celle-ci avec le liquide utilisé comme moyen de transmission de la pression (kérosène). La chambre est alors fermée à la température ambiante par un piston mobile, maintenu par une vis. Une tige d'acier, coulissant à l'intérieur de la vis permet alors d'appliquer une pression quelconque avec une presse hydraulique. La vis est ensuite vissée pour maintenir la pression appliquée.

La chambre est alors introduite dans un cryostat pour les mesures en fonction de la température. Contrairement à la chambre de haute pression à gaz, on ne peut modifier la pression dans cette chambre à liquide qu'à la température ordinaire. La température est mesurée de la même manière que pour la chambre haute pression à gaz. La pression est mesurée uniquement avec la résistance de InSb calibrée /̄ 126 ̄/.

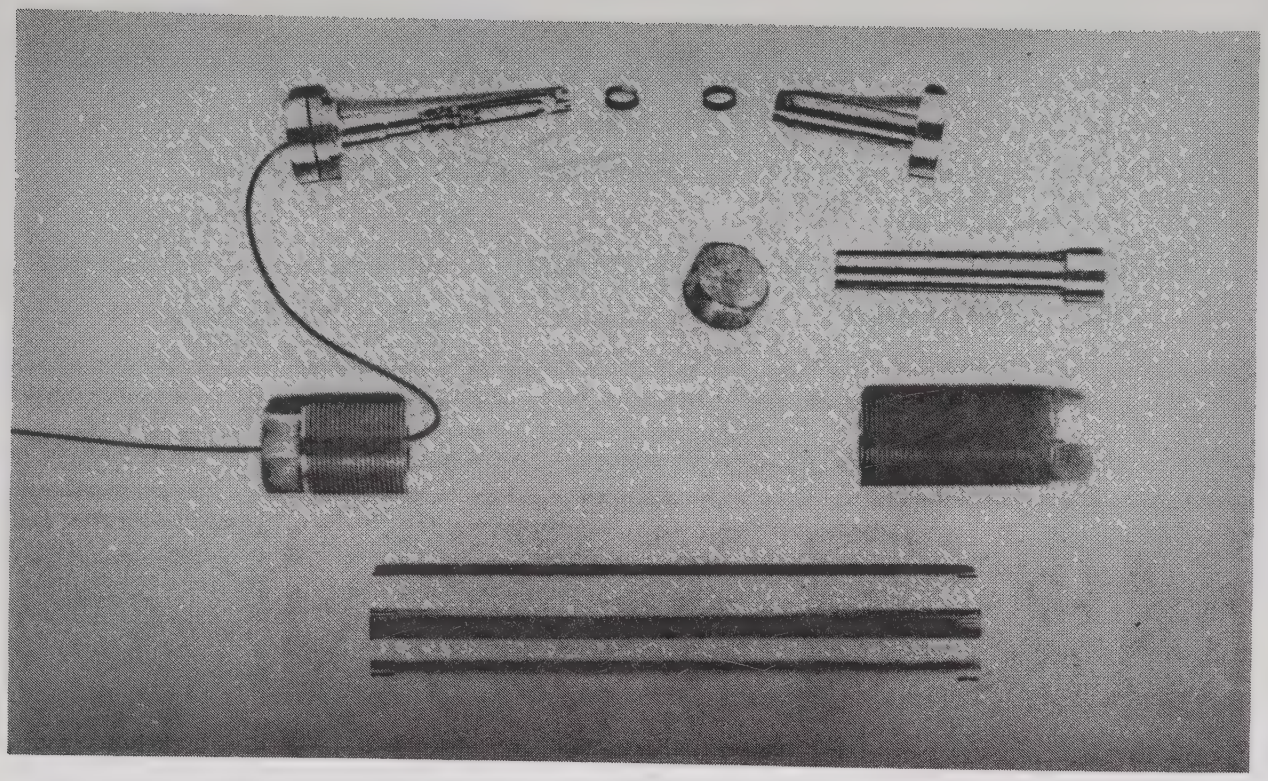
Suivant la pression appliquée au départ, on a une perte de pression au refroidissement comprise entre 2 et 3 kbar. La solidification du liquide se produit entre 150K et 250K suivant la pression initiale. En dessous de cette température la pression est constante à ± 500 bar.

Les mesures que nous avons effectuées à P > 17 kbar l'ont été dans une chambre en NiCrAl, matériau non magnétique, qui a une meilleure résistance à la traction et qui permet donc d'obtenir des pressions plus élevées dans des chambres de dimensions plus réduites.

3.1.2 Mesure des propriétés de transport

Les mesures de résistivité électrique ont été décrites dans le chapitre 2 auquel nous renvoyons.

Pour les mesures d'effet Hall et de magnétorésistance transverse à faible champ (B < 40 kG), les échantillons utilisés étaient parallélépipédiques et montés comme sur la figure 2.1 . Le champ magnétique statique était produit par un aimant supraconducteur placé à l'intérieur du cryostat.



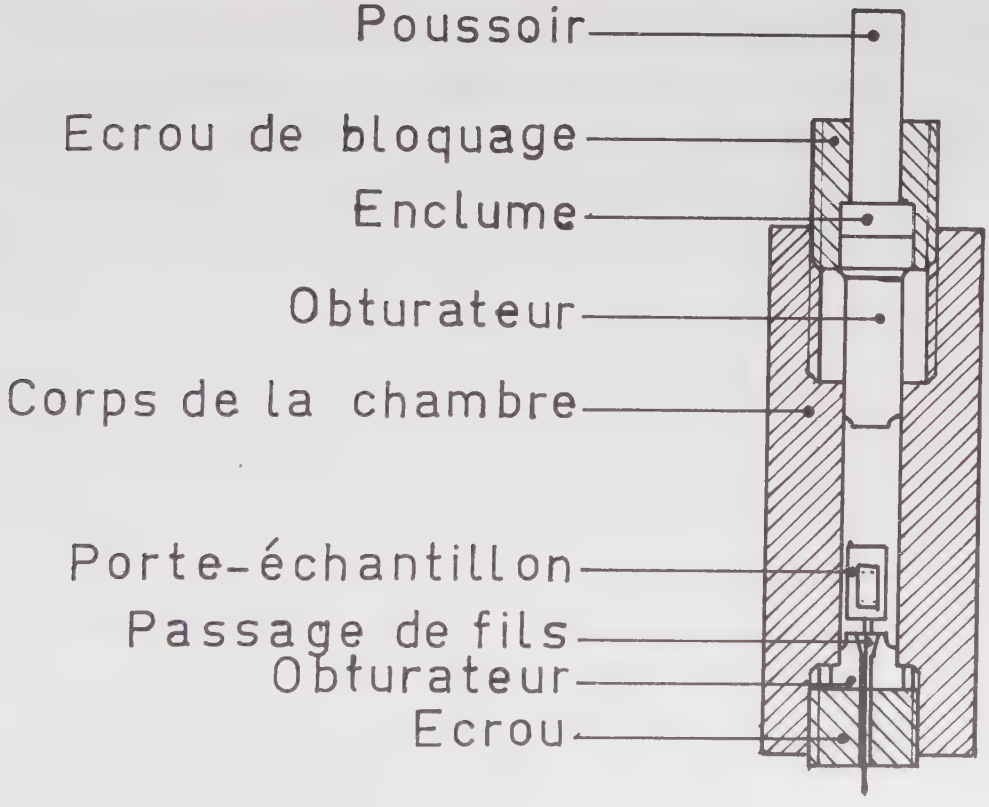


figure 3.3 : Chambre de mesure haute pression à liquide.

Le champ magnétique $\vec{B}$ était perpendiculaire au plan de l'échantillon (figure 2.1).Le signal de magnétorésistance transverse était mesuré entre les points E et F, et C et D. Le signal de Hall entre les points C et E, et D et F. Les mesures ont été effectuées tous les 2 kG environ de ≃ - 30 à + 30 kG. La géométrie de la mesure n'étant pas parfaite, à la composante de Hall se superposait une composante magnétorésistive et vice versa. Le signal de Hall était alors assimilé à la composante impaire en champ magnétique de la tension mesurée entre C et E, et D et F. Le signal de magnétorésistance transverse était assimilé à la composante paire en champ magnétique du signal mesuré entre E et F, et C et D. On faisait ensuite une moyenne des 2 mesures dans chaque cas.

Des mesures complémentaires de magnétorésistancè transverse à fort champ magnétique ont été effectuées à pression atmosphérique sur SmS en fonction de la température. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec J.C Portal et J. Galibert au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à l'INSA de Toulouse. Le champ magnétique était un champ pulsé d'une valeur maximale de 360 kG. La durée de l'impulsion était de 100 ms pour la montée du champ et de 1 s pour la redescente du champ. Les mesures étaient effectuées pendant la décroissance du champ.

Le champ magnétique variable pendant la mesure, se traduit par la présence de forts courants induits dans l'échantillon et nous a obligé à faire les mesures en courant alternatif à 100 KHz. La tension aux bornes de l'échantillon et le champ magnétique étaient enregistrés pendant la décroissance du champ sur un oscilloscope numérique à deux voies avec une résolution de 0,4%.

3.2 DIAGRAMME DE PHASE DE SmS ($T \leqslant 360$ K)

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le diagramme de phase (Tc, Pc) de SmS pour la transition"semiconducteur"de valence entière +2 - "métal" de valence intermédiaire + 2,7 était connu qualitativement pour les températures T supérieures à 300 K. La pente dTc/dPc est positive de l'ordre de 200 K/kbar et se termine en un point critique (P_T, T_T) situé aux environs de 9 kbar et 1000 K. Par contre en dessous de 300 K, il n'y a que peu de résultats (c.f. chapitre 1) . De plus, comme nous l'avons signalé, les résultats obtenus jusqu'à présent présentent une grande dispersion expérimentale (c.f.chap.1) ; par exemple la transition à 300 K est trouvée à une pression qui va de 5 à 9,9 kbar suivant les auteurs. Les principales causes de cette dispersion expérimentale sont l'utilisation de pressions non hydrostatiques et d'échantillons soit en poudre, soit polycristallins et de qualités différentes.

Nous allons présenter ici les résultats que nous avons obtenus pour le diagramme de phase (Tc, Pc) en dessous de 400K.

3.2.1 Résultats expérimentaux

Nous avons déterminé le diagramme de phase (Tc, Pc) de SmS par des mesures de résistivité électrique en fonction de la pression à différentes températures T, constantes, entre 360 K et 60 K. Les échantillons utilisés étaient monocristallins, et provenaient tous du même lot de fabrication. 8 échantillons ont été utilisés ; le cycle expérimental suivi par chacun d'eux, la température de transition, les pressions de transitions ($P_{\nearrow}$ et $P_{\searrow}$), le saut de résistivité à la transition $\Delta\rho$ et la variation relative de résitivité à la transition, $\Delta\rho/\rho o$, où ρo est la résistivité juste avant la transition, sont résumés dans le tableau 3.1 . Les courbes $\rho(P)$ aux différentes températures et pour les différents échantillons sont représentées sur les figures 3.4 à 3.11. Toutes ces mesures ont été réalisées en conditions parfaitement hydrostatiques dans la chambre de pression à gaz hélium. On note que :

- i - La transition est toujours du premier ordre avec une forte hysterésis.

- ii - La transition à P croissant est toujours très abrupte au premier cycle de pression et très bien définie.

- iii - La transition à P décroissant est toujours étalée en pression sur 1 à 2 kbar et correspond à la transition progressive de l'échantillon (cf. échantillon 1a1, figure 3.11, la transition n'est que partielle à 3,5 kbar).

- iv - Pour un échantillon ayant déjà subi une transition, les transitions au cours des cycles suivants sont molles, étalées en pression et la pression de la transition ne peut être déterminée avec précision (c.f. échantillons 1a12, 1a4 et 135-2, figures 3.4, 3.6, 3.9).L'étalement en pression se fait en général vers les basses pressions (à P croissante).

TABLEAU 3-1: Cycle expérimental subi par les échantillons pour la détermination du diagramme de phase de SmS, température de la transition, Tc, pression de la transition ($P_{\nearrow}$, $P_{\searrow}$), $\Delta\rho$ à la transition et $\Delta\rho/\rho o$. Se référer également aux figures 3.4 à 3.11.

Echantillon	Tc(K)	P transition($P_{\nearrow}$) (kbar)	P transition($P_{\searrow}$) (kbar)	$\Delta\rho$ transition (mΩcm)	$\Delta\rho/\rho o$(%)	Cycle expérimental	Figures
135-2	360	7,76 ± 0,03	2,5 à 1,5	-	- 80	Isotherme à 360 K. De 1 bar à 7,82 kbar puis retour à 1,38 kbar et nouvelle isotherme à 360K, de 1,38kbar à 8,2 kbar et retour à 1 bar.	3.4
		7,55 à 8,15	2,5 à 1,5	-	- 43		
1a5	294	7,47 ± 0,09	2,0 à 0,4	- 0,64	- 75	Isotherme à 294 K de 1 bar à 8 kbar puis retour à 1 bar	3.5
1a4	200	8,39 ± 0,07	3,2 à 1,7	- 0,5	- 49	On fait une isotherme à 79 K de 1 bar à 10 kbar et retour à 1 bar, suivi d'une isotherme à 200 K de 1 bar à 9kbar. La transition à 200 K est suivie d'une 2ème isotherme avec transition à 100 K comme pour 1a12.	3.6
	100	7,9 à 10,2	à partir de 4	-	-		
	79	> 10	-	-	-		
0a1	197	8,20 ± 0,06	-	- 0,78	- 58	L'échantillon est comprimé à 77K jusqu'à 7,2 kbar. On laisse réchauffer la chambre naturellement. La transition inverse est effectuée à 77 K.	
	77	-	3,3 à 2,3	-	-		
1a3	140	9,33 ± 0,11	à partir de 2,5	- 1,74	- 25	Isotherme à 140 K de 1 bar à 10,6 kbar et retour à 1 bar	3.7
1a12	100	10,15 ± 0,10	2,75 à 2,4	- 0,17	- 34	3 isothermes à 100,170 et 293K. La première transiton à 100K est nette. L'échantillon ayant déjà subi un cycle avec transition subit un 2ème puis un 3ème cycle à 170 puis à 293 K. La présence de défauts et de fissures résultant du 1er cycle se traduit par un étalement de la transition vers les basses pressions.	3.8 et 3.9
	170	7,2 à 8,7	2,5 à 2,0	-	-		
	293	6,5 à 7,5	2,4 à 2,0	-	-		
0a0	77	10,6 ± 0,1	4 à 2	- 0,06(1) - 0,17(2)	- 11(1) - 63(2)	Isotherme à 77,35 K. De 1 bar à 11,2 kbar puis retour à 1 bar. On voit que le $\Delta\rho/\rho o$ est différent d'une prise de potentiel à l'autre.	3.10
1a1	60	11,0 ± 0,1	4,2 à 3,0	+ 0,14	+ 37	Isotherme à 60 K. De 1 bar à 11,7 kbar puis retour à 1 bar. On voit à 3,5 kbar que la transition inverse n'est que partielle.	3.11

- v - Pour certains échantillons à basse température on observe de faibles sauts de résistivité juste avant la transition qui sont probablement liés à l'inhomogénéité de l'échantillon.

- vi - Dès la première transition l'échantillon monocristallin de départ est détérioré par la contraction du volume à la transition (cf. échantillon 0a0, fig. 3.10, les deux prises de potentiel donnent des $\Delta\rho$ et des $\Delta\rho/\rho o$ différents) : Le facteur de forme change à la transition, les valeurs absolues de ρ ne sont donc qu'approximatives après la transition.

- vii - $\Delta\rho$ à la transition est toujours négatif (diminution de ρ) sauf pour la transition à 60 K ($\Delta\rho$ positif). Les valeurs absolues de $\Delta\rho$ et $\Delta\rho/\rho o$ sont cependant quelque peu aléatoires (cf. point - vi -).

A partir de ces courbes de résistivité en fonction de la pression à différentes températures, nous avons pu tracer le diagramme de phase (T, P) de SmS en dessous de 400 K (figure 3.12). On voit que :

- i - En dessous de $\simeq$ 300 K dTc/dPc est négatif pour la courbe à P↑ aussi bien que pour la courbe à P↓, et dans les 2 cas diminue en valeur absolue quand T diminue (de $\simeq$ - 100 K/kbar à $\simeq$ 250 K, à $\simeq$ - 43,4 K/kbar à $\simeq$ 68,5 K pour la courbe à P↑). Bien qu'il n'y ait aucune dispersion dans les points (Tc,Pc) déterminés au premier cycle en pression (P↑), nous avons confirmé dans ce cas le caractère négatif de dTc/dPc en faisant sur l'échantillon 1a4 un cycle particulier (figure 3.6) : Compression et décompression de 1 bar à 10 kbar à 79 K, suivi d'un réchauffement à 1 bar et 200 K, et ensuite d'un nouveau cycle de compression à 200 K jusqu'à 9 kbar. La transition à 200 K a lieu à 8,39 kbar. Cette pression est inférieure à la pression atteinte de manière réservible ($P \simeq$ 10 kbar) à 79 K : dTc/dPc est négatif.

- ii - L'existence d'une très forte hystérésis est associée à la nature "1° ordre" au sens thermodynamique de la transition, et à l'existence d'une barrière d'énergie entre les 2 phases ; la "vraie" courbe de transition correspondant aux points d'égale énergie libre entre les 2 phases est située entre les 2 courbes à P↑ et P↓ déterminées expérimentalement. Il est clair que d'après la figure 3.15, la pente dTc/dPc à P↑ n'est pas due à un élargissement de la boucle d'hystérésis, et qu'il faudrait une barrière de potentiel asymétrique et dont l'asymétrie varie fortement avec T pour que la courbe d'équilibre dTc/dPc ait une pente positive. Dans la suite de la discussion nous supposerons que cette courbe est à mi-chemin entre les courbes à P↑ et P↓.

- iii - Nous n'avons observé à basse température aucune discontinuité ou anomalie de résistivité indiquant l'existence d'une phase B' (de paramètre

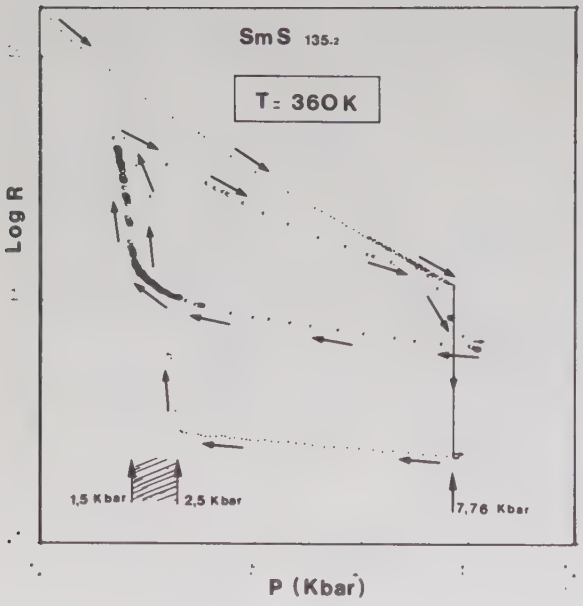


figure 3.4 : Log R en fonction de P pour SmS, échantillon 135-2
à 360 K : - points - 1° cycle
- 0 - 2° cycle.

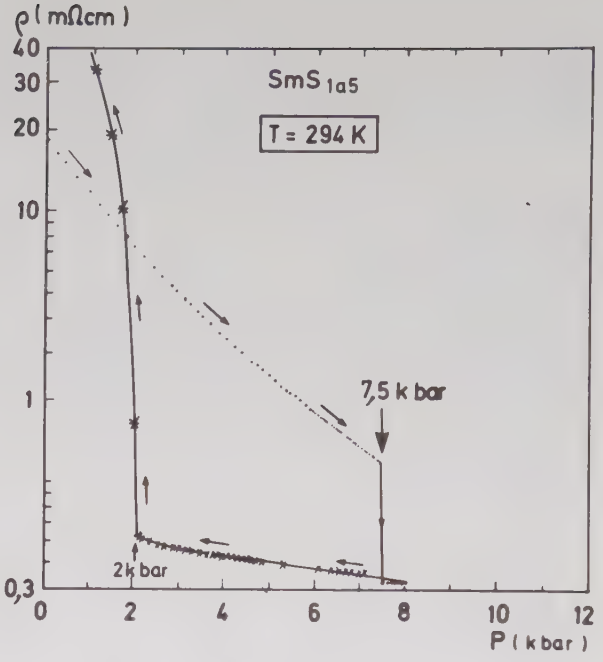


figure 3.5 : ρ en fonction de P (échelle semilogarithmique) à 294 K pour SmS, échantillon 1a5.

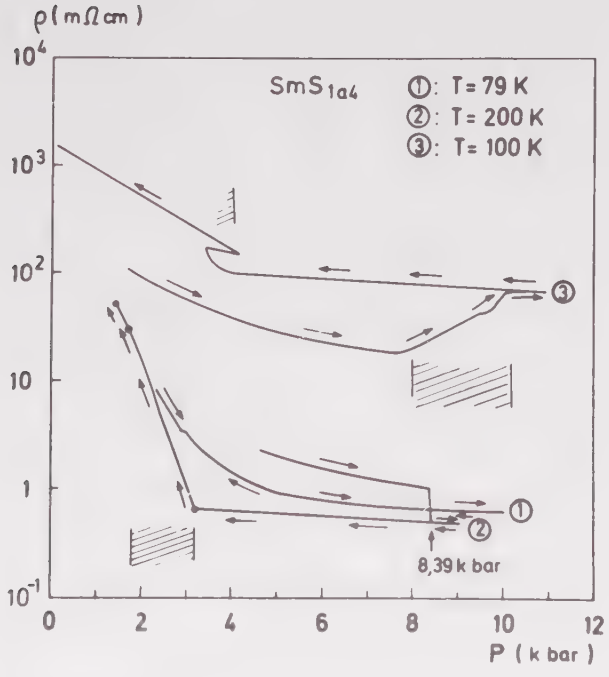


figure 3.6: ρ en fonction de P pour SmS Echantillon 1a4(échelle semilogarithmique)
- 1 - 1° cycle, T = 79 K, P ↗ puis P ↘
- 2 - 2° cycle, T =200 K, Pc = 8,39 kbar
- 3 - 3° cycle, T =100 K.

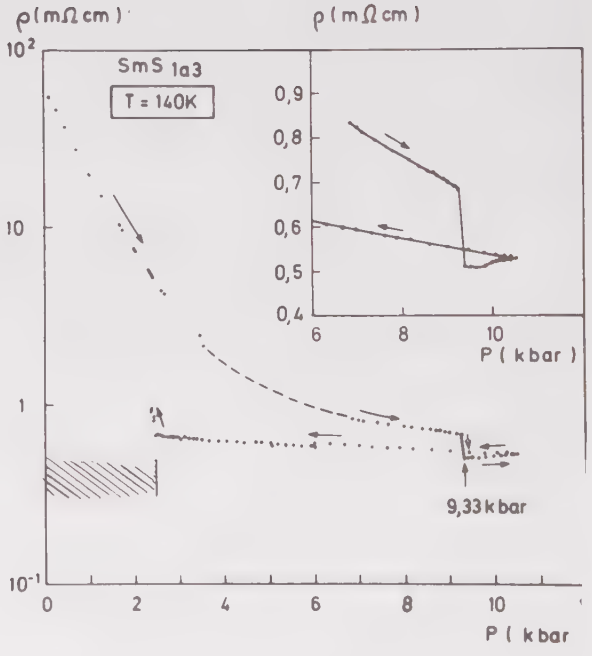


figure 3.7 : ρ en fonction de P pour SmS, échantillon 1a3 à 140K (échelle semilogarithmique). Encadré : agrandissement de la transition (échelle normale).

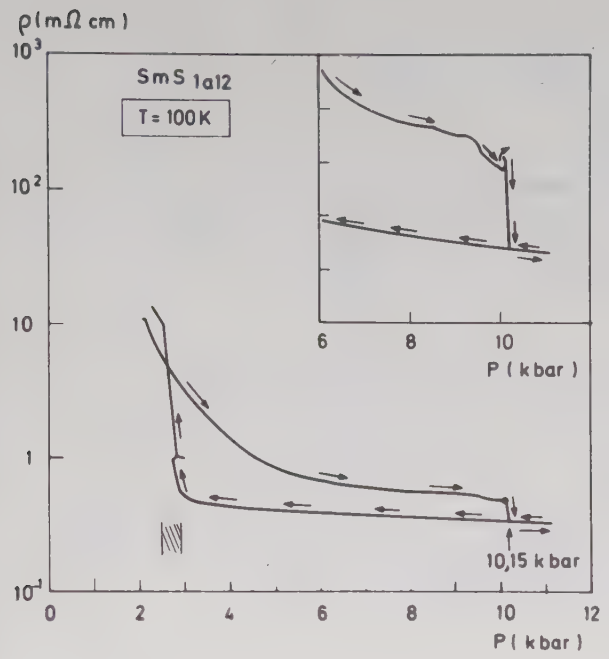


figure 3.8 : SmS, échantillon 1a12, ρ en fonction de P (échelle semilogarithmique). 1° cycle, T = 100 K. Encadré : agrandissement de la transition (échelle normale).

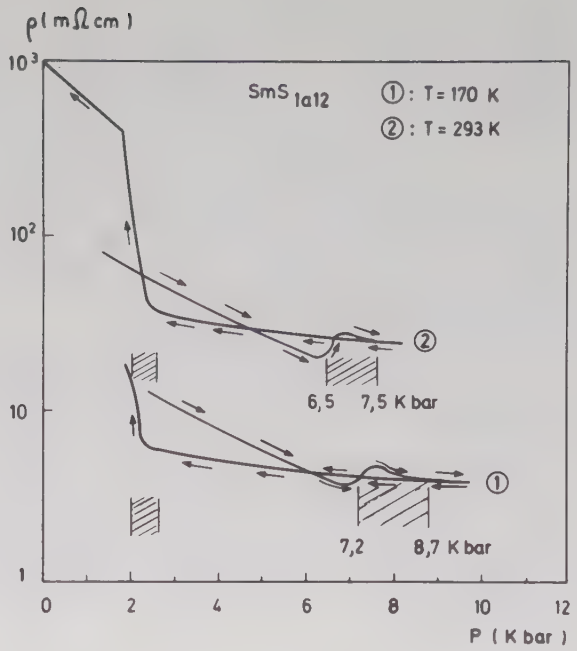


figure 3.9: SmS, échantillon 1a12, ρ en fonction de P (échelle semilogarithmique) :
- 1 - 2° cycle, T = 170 K
- 2 - 3° cycle, T = 293 K.

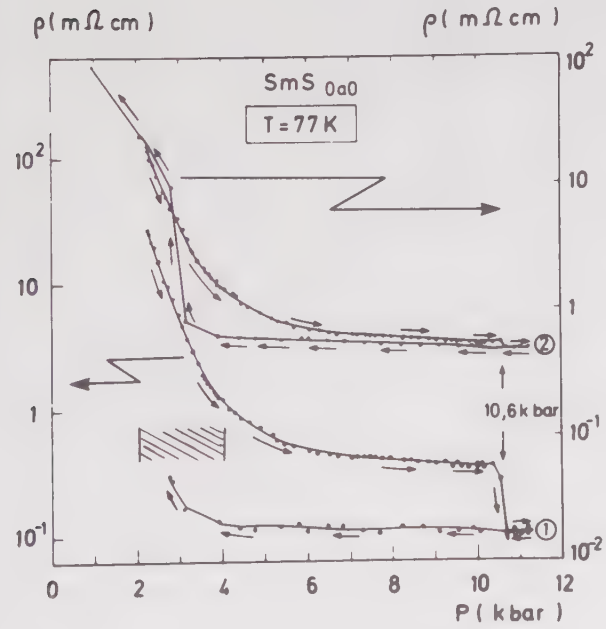


figure 3.10: SmS, échantillon 0a0, ρ en fonction de P (échelle semilogarithmique) à T = 77 K :
- 1 - Première prise de potentiel.
- 2 - Deuxième prise de potentiel.

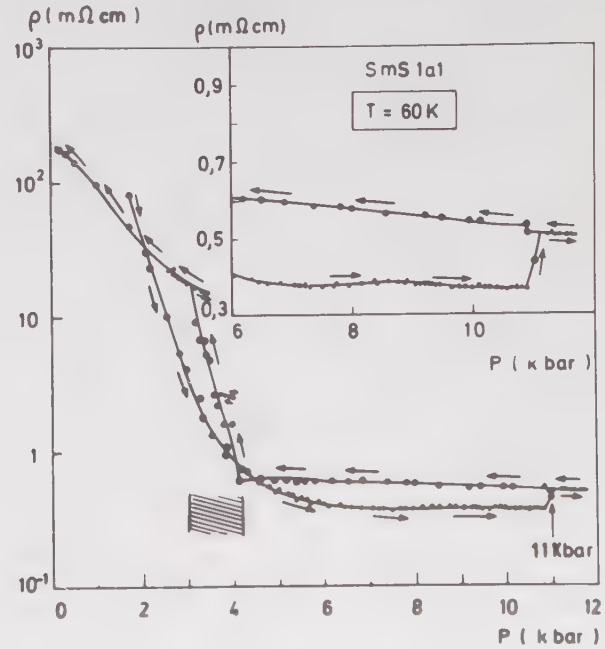


figure 3.11 : SmS, échantillon 1a1, ρ en fonction de P (échelle semilogarithmique), à T = 60 K. Encadré : agrandissement de la transition (échelle normale).

cristallin différent) identique à celle observée dans $Sm_{1-x}Gd_xS$ (diagramme (T,x), figure 1.11). Si une telle phase B' existe dans SmS, elle se situe à des températures inférieures à 60 K.

Pour tester la reproductibilité des résultats obtenus, nous avons fait transiter plusieurs échantillons à la température ordinaire ; nous avons toujours obtenu une pression de transition Pc (300 K) de :
Pc (300 K) = 7,5 ± 0,1 kbar.

Nous avons également regardé l'influence des impuretés sur la pression de transition en étudiant la transition à la température ordinaire d'un des échantillons qui avait subi un recuit supplémentaire (cf. § 2.2.1, fig. 2.3, échantillon 1b3). Comme on peut le voir sur la figure 3.13, la transition a lieu à une pression sensiblement plus élevée : Pc (300 K) = 8,05 kbar.

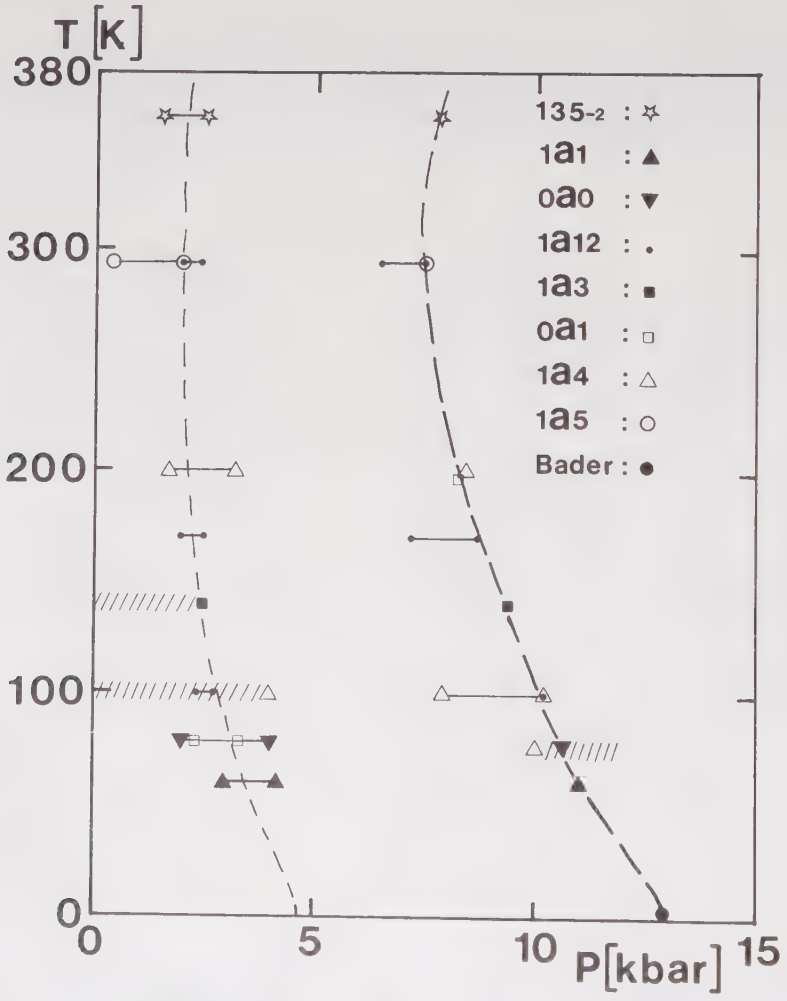


figure 3.12 : Diagramme de phase (T,P) de SmS pour T < 360 K.
Les points de droite sont les points Tc, Pc à P↗,
les points de gauche sont ceux à P↘.

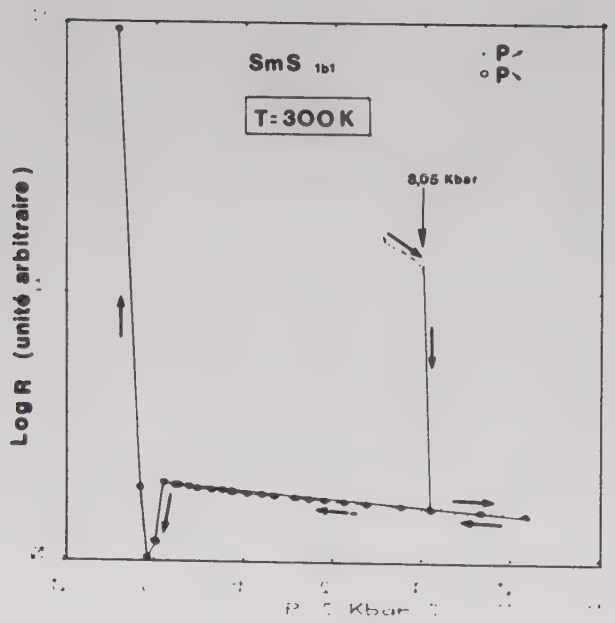


figure 3.13 : Log R en fonction de P pour SmS, échantillon impur 1b1, à 300 K : La transition a lieu à 8,05 kbar.

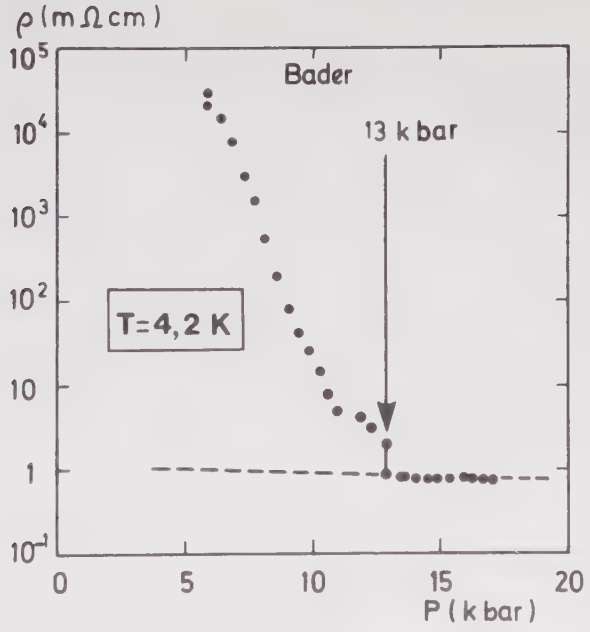


figure 3.14 : Résistivité en fonction de la pression dans l'isoamil-alcool-n-pentane à 4 K d'après S.D. Bader et al [41]. On note le saut de résistivité à ≃ 13 kbar.

3.2.2 Discussion

L'utilisation d'une pression parfaitement hydrostatique et d'échantillons de qualité constante, nous a permis de déterminer avec précision les courbes dTc/dPc, à P croissant et P décroissant entre 60 K et 360 K, et correspondant à la transition électronique du 1° ordre, $Sm^{2+} \rightleftharpoons Sm^{2+\varepsilon}$. Dans les deux cas on observe un changement de signe de dTc/dPc avec la température aux environs de 300 K. Le caractère positif de dTc/dPc à haute température (T supérieure à ≃ 300 K) est confirmé et nous avons démontré d'une manière irréfutable que dTc/dPc était négatif en dessous de 300 K environ.

En dessous de 60K, le seul résultat publié à ce jour a été obtenu par S.D. Bader et al à 4 K [41], par des mesures de résistivité électrique en fonction de la pression. Ils ont observé une décroissance rapide mais continue de la résistivité entre 7 kbar et 13 kbar qu'ils ont interprétée comme étant la transition. Celle-ci serait étalée à cause de la non hydrostaticité de la pression (AgCl ou mélange n - pentane - isoamil - alcool), donnant un Pc (4K) ≃ 10 kbar.

Comme nous avons obtenu Pc (60K) = 11 ± 0,1 kbar, il semblerait qu'à très basse température dTc/dPc devienne très grand en valeur absolue et redevienne même positif. Cependant une analyse plus détaillée des résultats de S.D. Bader montre que la transition à 4K a probablement lieu à 13 kbar, pression à laquelle on observe un saut de résistivité. Celle-ci est ensuite quasi-indépendante de la pression (c.f. figure 3.14) comme nous l'avons toujours observé (c.f. figures 3.4 à 3.11). Cette valeur de 13 kbar à 4 K est plus cohérente avec les résultats que nous avons obtenus et nous l'avons reproduite sur la figure 3.12. *

Le diagramme de phase de SmS est donc maintenant qualitativement déterminé entre 4K et 1100K et est représenté sur la figure 3.15-a où nous avons reporté les résultats obtenus par différents auteurs conjointement avec les nôtres.

Relativement à ce diagramme de phase il est deux points que nous allons discuter plus spécialement :

- i - la forme en) du diagramme avec le changement de signe de dTc/dPc

- ii - l'influence des défauts.

3.2.2.1 Forme du diagramme de phase de SmS

D'après la formule de Clapeyron, nous savons que :

* Remarquons que d'après nos mesures de ρ(T) dans la phase H.I.V. présentées § 3.4.2, la transition retour (P↘) à 4 K se fait en-dessous de 4,5 kbar.

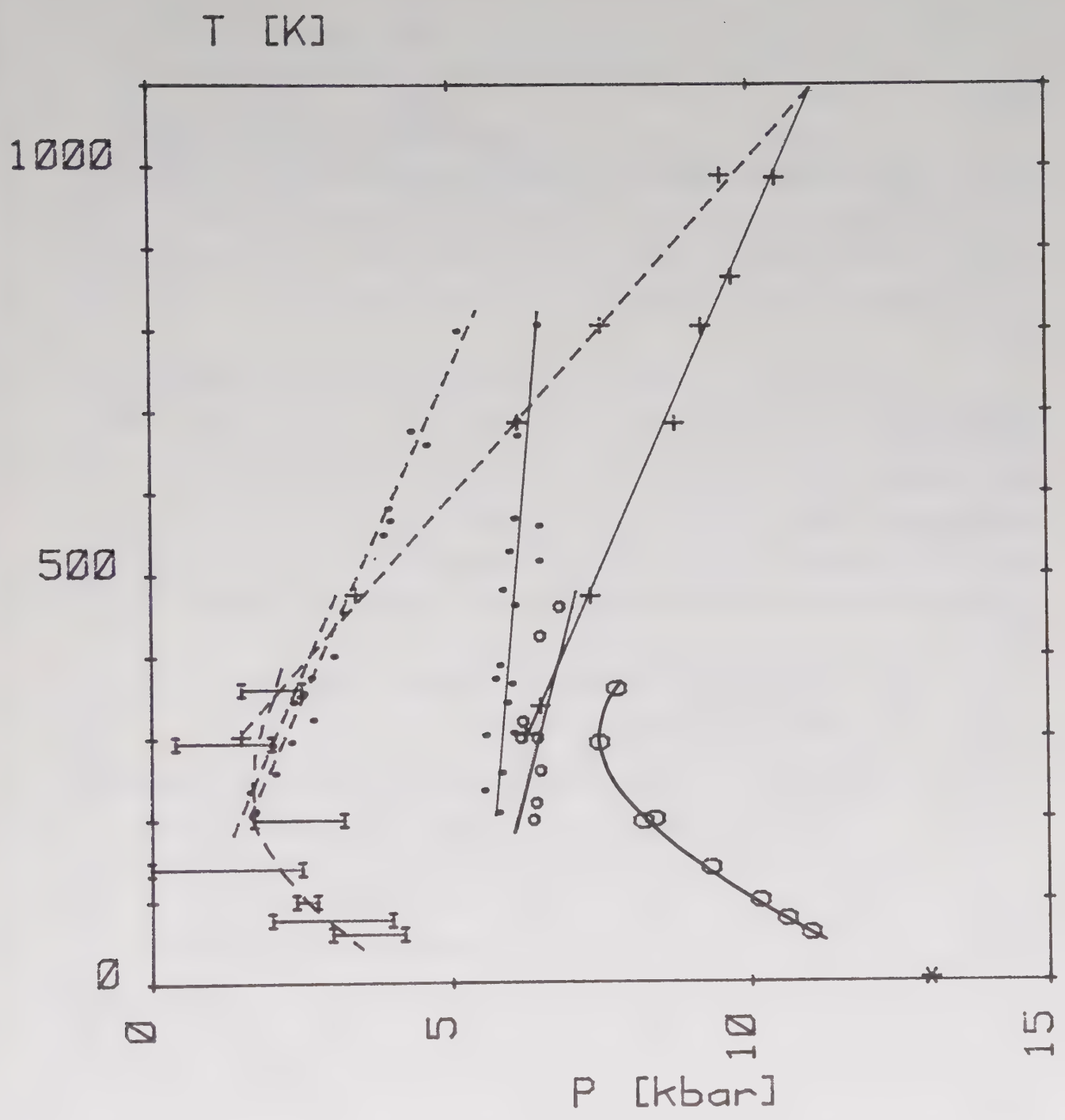


figure 3.15-a : Diagramme de phase (P.T) de SmS (trait continu : transition à P↗ ; trait pointillé : transition à P↘) :
- 0 - ⊢—⊣ - nos mesures
- o - A. Jayaraman [39] (figure 1.10)
- + - V. Shubha [37] (figure 1.9)
- . - E. Yu. Tonkov [36] (figure 1.8)
- * - S.D. Bader [41].

$$dPc/dTc = \Delta S/\Delta V = (Sm. - Si.) / (Vm. - Vi.)$$

où Sm., Vm., sont l'entropie et le volume de la phase "métallique" HIV, et Si. et Vi., l'entropie et le volume de la phase basse pression semiconductrice.

Les mesures de paramètre cristallin et de volume ont permis d'établir que le volume de la phase de valence intermédiaire métallique était plus faible que celui de la phase semiconductrice entre 85 K et 600 K (c.f. § 1.4.2 et réf. 40 et 109) conduisant à un ΔV négatif et peu dépendant de la température dans le domaine que nous avons étudié, avec $\Delta V \simeq -4,1$ cm^3 mole^{-1}.

Le changement de signe de dPc/dTc résulte donc d'un changement de signe de ΔS (avec l'hypothèse raisonnable que ΔV est négatif à toute température). Sur la figure 3.15-b nous avons tracé les variations de ΔS obtenues à partir de notre mesure de dTc/dPc (avec $\Delta V \simeq -4,1$ cm^3 mole^{-1}) conjointement à celles déduites des mesures de chaleur spécifique de S.D. Bader [41] entre 0,3 et 20 K dans les deux phases (P = 1 bar et P = 15 kbar). Les deux courbes se raccordent bien et donnent une entropie maximale $\Delta S \simeq R$.

Les principales contributions à l'entropie sont :

- i - pour la phase semiconductrice :
  - l'entropie de réseau (qui varie en T^3 à très basse température)
  - l'entropie magnétique des ions Sm^{2+} qui n'apparaît qu'aux environs de 100 K (le 1° niveau excité de l'ion Sm^{2+} de J = 1 est à environ 400 K du niveau fondamental ^7F_o [40]).
- ii - pour la phase de valence intermédiaire "métallique" :
  - l'entropie de réseau, plus faible que celle de la phase semiconductrice de par le ΔV négatif à la transition (avec la même constante de Gruniesen dans les 2 phases) [40].
  - l'entropie électronique 5d - 4f.

A basse température, les électrons 5d - 4f de la phase HIV "métallique" se comportent comme un liquide de Fermi avec donc une contribution à l'entropie de type γT, avec un fort γ dû au pic de densité d'état 4f au niveau de Fermi et/ou au comportement de liquide de Fermi. Cette entropie électronique de la phase HIV domine donc à basse température, donnant un ΔS positif et donc un dPc/dTc négatif.

Au-dessus d'une température de l'ordre de 100 K [34] l'entropie électronique 5d-4f de la phase HIV doit se saturer et tendre vers celle d'un

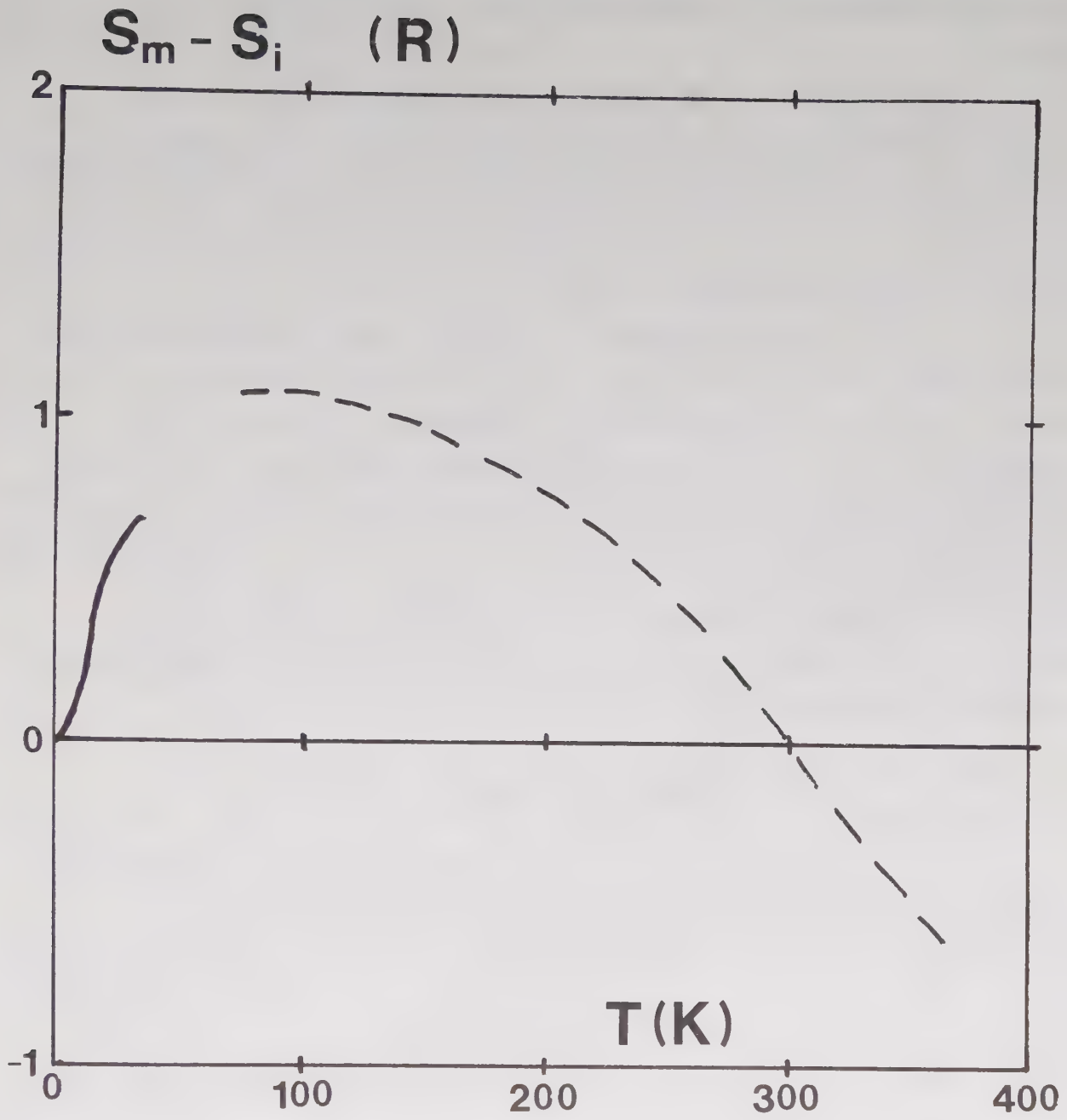


figure 3.15-b : Variation d'entropie (Sm. - Si.) associée à la transition électronique de SmS :
——— : d'après S.D Bader [41], chaleur spécifique.
---- : d'après nos mesures de dTc/dPc (figure 3.13).

mélange aléatoire de ≃ 0,7 ions $4f^5$ et 0,3 ions $4f^6$. Comme la différence d'entropie de réseau des 2 phases et l'entropie magnétique de la phase semi-conductrice croissent avec T et contribuent à un ΔS (=Sm-Si) négatif on a donc un changement de signe de ΔS avec T croissant de positif à négatif.

Qualitativement, la forme en ʃ du diagramme de phase de SmS s'explique donc assez bien. D'un point de vue plus théorique, comme nous l'avons vu au chapitre 1, § 1.7, le diagramme de phase de SmS a été largement étudié, les différents modèles réussissant à rendre qualitativement compte du diagramme de phase de SmS. Nous retiendrons en particulier les calculs effectués par P. Entel et al [91-97] dans un modèle de réseau Anderson étendu (c.f. § 1.7). La prise en compte des intéractions électron-réseau dans leur modèle (équa. 6 et 7, § 1.7.4) leur a permis de décrire correctement le diagramme de phase (P,T) de SmS ainsi que le diagramme de phase (T,x) de $Sm_{1-x}Gd_xS$. Ce modèle nous a paru particulièrement intéressant car il leur a permis d'étudier également l'influence sur le diagramme de phase du nombre d'électrons de conduction par samarium et donc du niveau de dopage par les impuretés de type donneur sur le diagramme de phase. Dans leur modèle la courbe de transition se déplace vers les hautes pressions et la pente dTc/dPc à basse température augmente en valeur absolue avec une concentration croissante d'électrons.

3.2.2.2 Influence des défauts

Comme on le voit sur la figure 3.15, il persiste un désaccord entre les valeurs expérimentales de Tc (Pc) entre les différents auteurs. Si l'on regarde en particulier les valeurs à 300 K de Pc on voit que les valeurs qui ont été mesurées vont de 5,5 kbar à 9 kbar. Nous avons vu que, en ce qui nous concerne la valeur mesurée à 300 K était toujours la même : 7,5 kbar. Nous n'avons obtenu une valeur différente (Pc (300 K) = 8,05 kbar) que sur l'échantillon impur 1b1 (figure 3.13).

Les désaccords expérimentaux entre les différentes mesures sont donc essentiellement liés à l'utilisation d'échantillons de qualité différente et contenant donc des quantités de défauts, d'impuretés différentes.

Il n'apparait cependant aucune corrélation simple entre la pureté des échantillons et la pression de transition :

- i - dans notre cas :

- Pc augmente avec les impuretés (fig. 3.13)

- la transition est en général étalée vers les basses pressions avec le cyclage en pression (tableau 3.1).

- ii - Pour d'autres auteurs :

- Pc augmente avec le cyclage en pression [42] (mesures de susceptibilité magnétique en conditions quasihydrostatiques).

- Pc diminue avec le cyclage en pression [110] (mesures de volume en conditions non hydrostatiques).

- Pc augmente avec l'écart à la stoechiométrie [32] (mesures de résistivité électrique en conditons quasihydrostatiques).

Les défauts introduits par le cyclage en pression ne semblent donc pas avoir un effet systématique d'augmentation ou de diminution de Pc; par contre il semble que les défauts de structure ou les impuretés donatrices, qui apportent des électrons de conduction supplémentaires augmentent systématiquement Pc en accord avec le modèle de P. Entel et collaborateurs [91-97] (c.f. § 3.2.2.1) :

- L'échantillon 1b1 de conductivité électrique supérieure a un Pc plus élevé (figures 2.3 et 3.13).

- Les échantillons surstoechiométriques (plus conducteurs) ont un Pc plus grand [32].

Cette modification de Pc est variable avec la température comme l'indiquent les différentes valeurs de dTc/dPc obtenues pour un même domaine de température par différents auteurs (c.f. Tableau 1.2 et figure 3.15).

Il apparait donc que pour un SmS parfaitement pur et stoechiométrique le diagramme de phase serait décalé vers les basses pressions et sa forme en ζ serait moins accentuée.

3.2.3 Conclusion

Nous avons déterminé le diagramme de phase (P,T) de SmS pour 60 K < T < 360 K et nos résultats montrent clairement que dTc/dPc est négatif pour $T \lesssim 300$ K. Nous avons également souligné l'influence des défauts sur ce diagramme.

Bien que d'un point de vue théorique on sache expliquer qualitativement la forme en ζ de ce diagramme, sa forme à très basse température ne nous est pas connue et il n'est pas évident que dTc/dPc reste négatif jusqu'à très basse température : en effet, d'après les résultats des mesures de propriétés de transport que nous présenterons dans le § 3.4, il apparaît que SmS H.I.V. n'est

pas métallique à basse température et qu'il existe un faible "gap" d'énergie (d'hybridation f-d ?) de quelques meV. La chaleur spécifique électronique mesurée par Bader et al [41] serait alors extrinsèque pour les températures inférieures au "gap" (≲ 10 K) .

Des mesures de la transition en fonction de T à très basse température, ainsi que de nouvelles mesures de chaleur spécifique dans la phase HIV sur des échantillons très purs nous paraissent donc particulièrement importantes à réaliser. Elles pourraient mettre en évidence l'absence de chaleur spécifique électronique de la phase HIV à très basse température, avec peut être un dTc/dPc positif.

3.3 PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LA PHASE SEMICONDUCTRICE DE SmS (P < Pc)

3.3.1 Résultats expérimentaux

Les résultats que nous allons présenter dans ce paragraphe ont tous été obtenus dans la chambre de pression à gaz hélium et donc en conditions parfaitement hydrostatiques. Les mesures ont été essentiellement effectuées sur deux échantillons ce qui a permis de tester la reproductibilité des résultats. La réversibilité des résultats a également été regardée en effectuant la plupart des mesures à pression croissante et décroissante.

3.3.1.1 Résistivité électrique

Nous avons effectué des mesures de résistivité en fonction de la pression de 1 bar à ≃ 6 kbar à différentes températures comprises entre 44 K et 300 K (isothermes) sur les échantillons monocristallins 0a1 et 1a3. Les résultats sont présentés sur les figures 3.16 et 3.17 (les différentes isothermes ont été réparties sur deux figures (a) et (b) pour chaque échantillon pour des raisons de clarté de présentation). On remarque que :

- i - Les deux échantillons ont donné des résultats tout à fait similaires.

- ii - La résistivité décroit de manière quasi exponentielle à basse pression et tend ensuite à se saturer. La décroissance est d'autant plus rapide et la saturation d'autant plus marquée que T est faible.

- iii - Toutes les courbes ρ (P) se croisent entre 2 et 4 kbar environ, indiquant le passage d'un comportement de type semiconducteur à basse pression (ρ décroit avec T) à un comportement de type métallique à haute pression (ρ croit avec T), avec une résistivité de l'ordre de 1 mΩcm à 6 kbar.

Ceci est également visible sur la figure 3.18 où sont représentées les variations de la résistivité ρ (échelle semilog pour la figure 3.18-a et normale pour la figure 3.18-b) en fonction de la température à différentes pressions de 1 bar à 6 kbar (isobares). On remarque cependant que :

- i - Le comportement de type métallique à haute pression disparait à basse température.

- ii - La plage de température où ρ croît avec T augmente quand P croît et s'étend au delà de 4 kbar de 40-50 K à 300 K minimum.

- iii - Les courbes ρ (T) présentent donc un minimum à basse température ($P \gtrsim 2,5$ kbar).

- iv - La remontée de ρ quand T diminue, à basse température et haute pression est cependant faible et tend à se saturer (courbe (7) à 4,130 kbar, figure 3.18).

- v - La pente de ρ (T) dans le régime métallique décroit quand P augmente (figure 3.18-b).

3.3.1.2 Effet Hall : rapport de Hall R_H et mobilité de Hall μ_H

Les mesures d'effet Hall (isothermes) ont été effectuées uniquement sur l'échantillon 0a1 et sont présentées sur la figure 3.19. On voit que le comportement de la constante de Hall R_H est similaire à celui de la résistivité électrique à la seule différence que, au delà de 3 à 4 kbar toutes les courbes R_H (P) deviennent confondues au lieu de se croiser : La constante de Hall R_H est indépendante de la température au delà de 4 kbar.

Les valeurs de R_H et de $n = 1/R_H e$ à P = 1 bar sont données dans le tableau 2.4 (chapitre 2). n varie de $1,8\ 10^{19}$ cm^{-3} à 300 K à $8,9\ 10^{16}$ cm^{-3} à 63 K. La valeur de R_H indépendante de la température à 5 kbar est de 0,045 cm^3/C et correspond à $n = 1,18\ 10^{20} e/cm^3$.

Les mesures de R_H et celles de ρ indiquent que la mobilité de Hall $\mu_H = R_H/\rho$ est fortement dépendante de la température au delà de 4 kbar comme on peut le voir sur la figure 3.20.

La mobilité de Hall, μ_H, est quasi indépendante de la température et de la pression pour P < 2 kbar (cf. aussi tableau 2.4) et vaut ≃ 15 $cm^2/V/s$. Elle augmente brutalement entre 2 et 4 kbar et semble se saturer ensuite. Au delà de 4 kbar la mobilité de Hall μ_H augmente linéairement quand T diminue dans la plage de température étudiée.

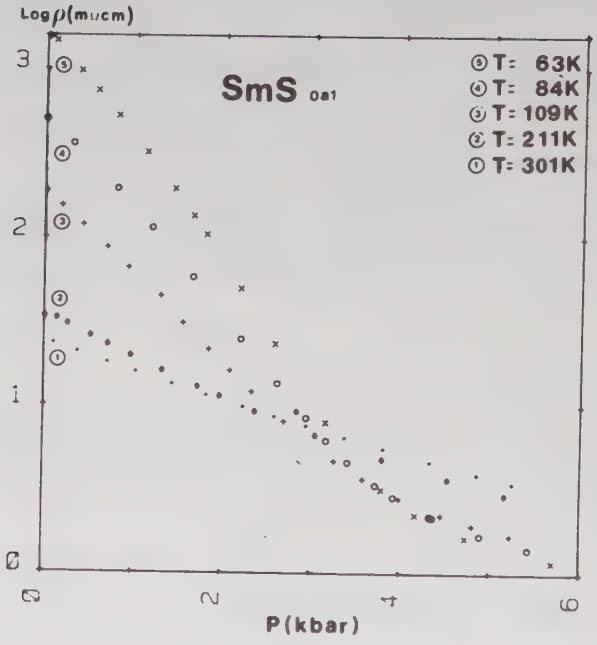


figure 3.16-a : Log ρ en fonction de P pour SmS à différentes températures (échantillon 0a1) :
(1) 301 K, (2) 211 K,
(3) 109 K, (4) 84 K,
(5) 63 K.

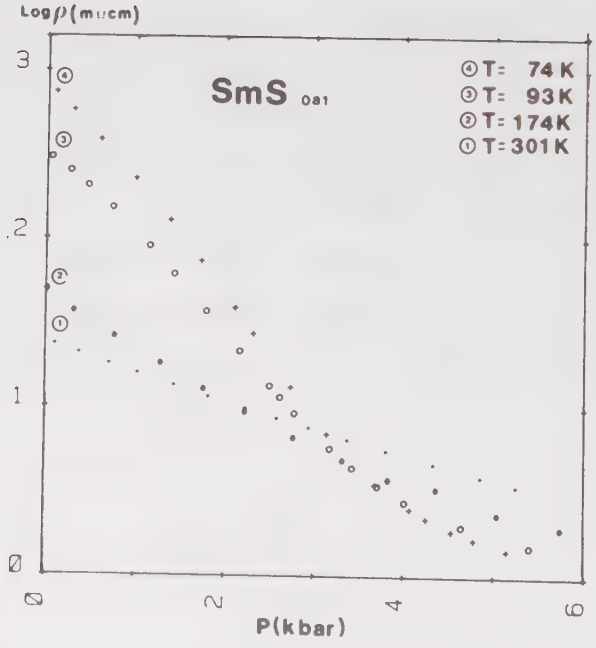


figure 3.16-b : Log ρ en fonction de P pour SmS à différentes températures (échantillon 0a1) :
(1) 301 K, (2) 174 K,
(3) 93 K, (4) 74 K.

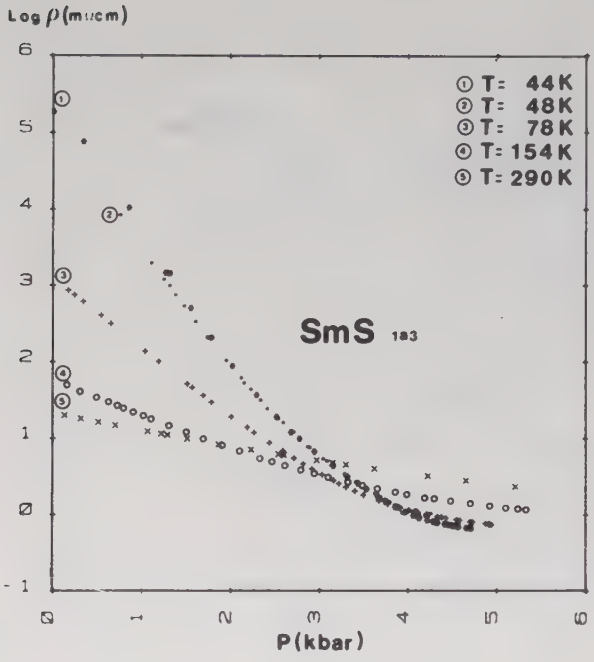


figure 3.17-a : Log ρ en fonction de P pour SmS à différentes températures (échantillon 1a3) :
(1) 44 K, (2) 48 K,
(3) 78 K, (4) 154 K,
(5) 290 K.

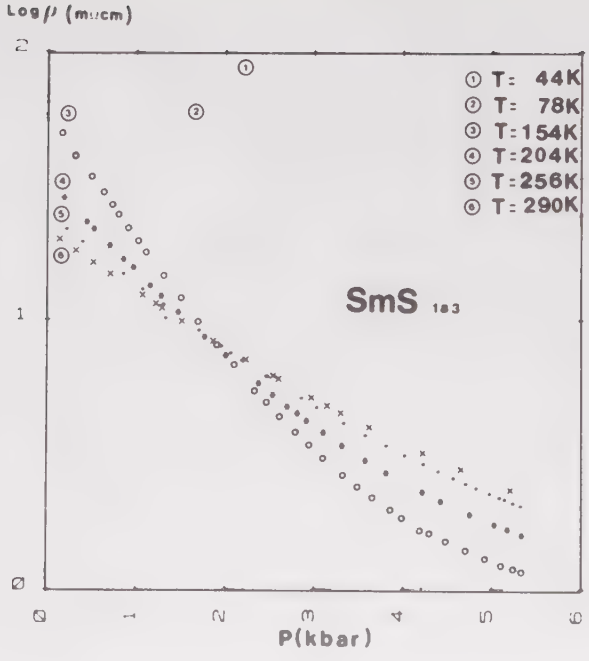


figure 3.17-b : Log ρ en fonction de P pour SmS à différentes températures (échantillon 1a3) :
(1) 44 K, (2) 78 K,
(3) 154 K, (4) 204 K,
(5) 256 K, (6) 290 K.

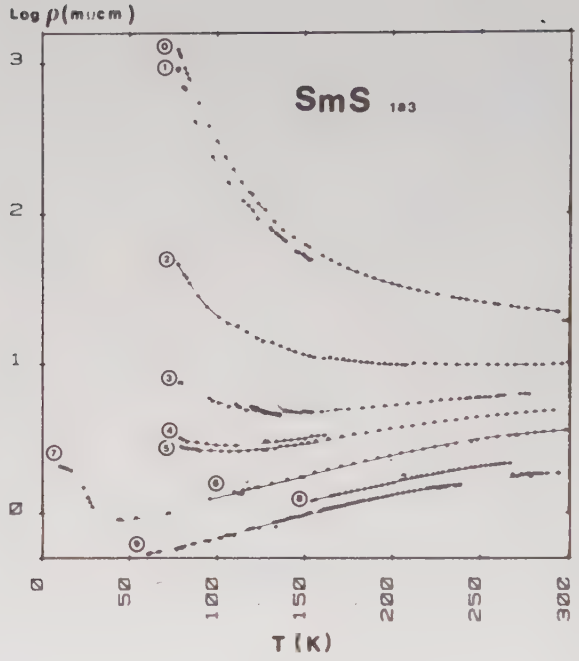


figure 3.18-a : Log ρ en fonction de T à différentes pressions pour SmS, échantillon 1a3 : (0) 1 bar, (1) 150 bar, (2) 1,500 kbar, (3) 2,500 kbar, (4) 3,040 kbar, (5) 3,100 kbar, (6) 4,000 kbar, (7) 4,130 kbar, (8) 5,2 kbar, (9) 6 kbar.

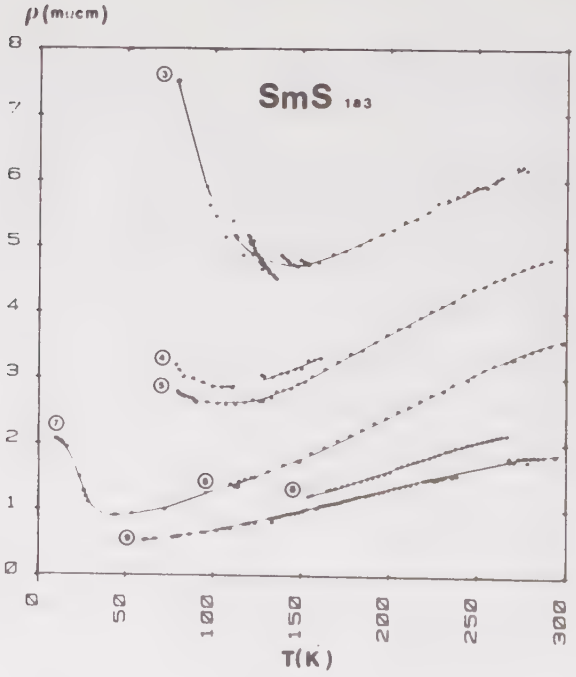


figure 3.18-b : ρ en fonction de T à différentes pressions pour SmS, échantillon 1a3 : mêmes symboles que pour la figure 3.18-a.

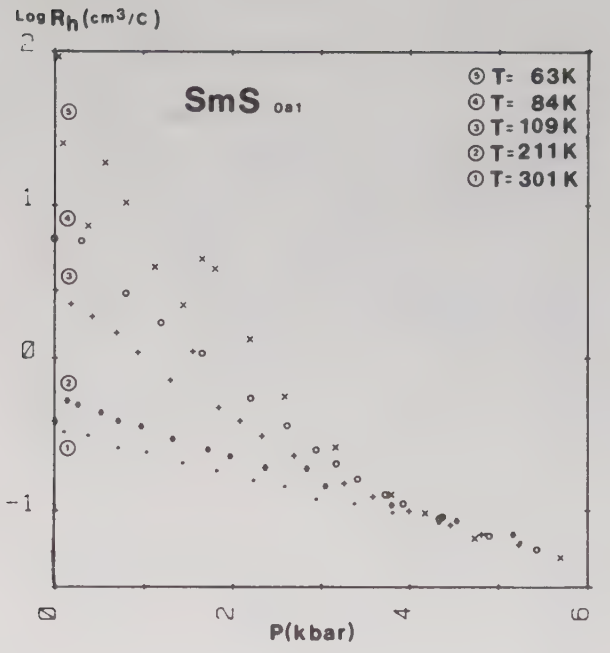


figure 3.19-a : Log R_H en fonction de P pour SmS (échantillon 0a1) à différentes températures : mêmes symboles que pour la figure 3.16-a.

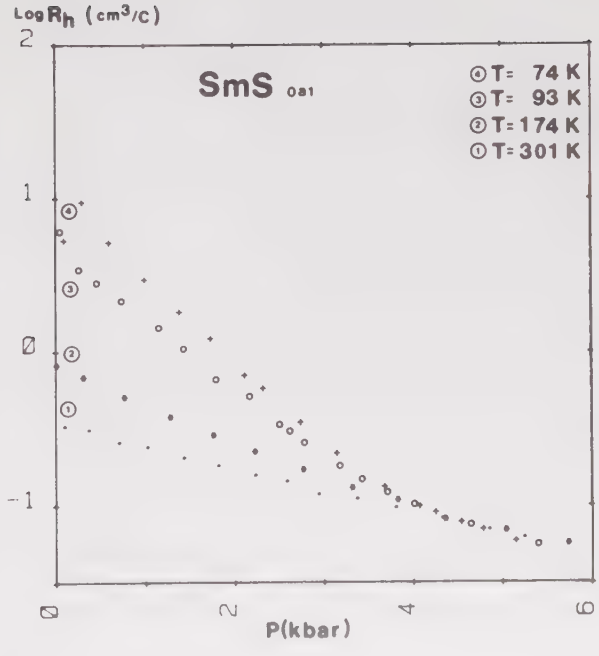


figure 3.19-b : Log R_H en fonction de P pour SmS (échantillon 0a1) à différentes températures : mêmes symboles que pour la figure 3.16-b.

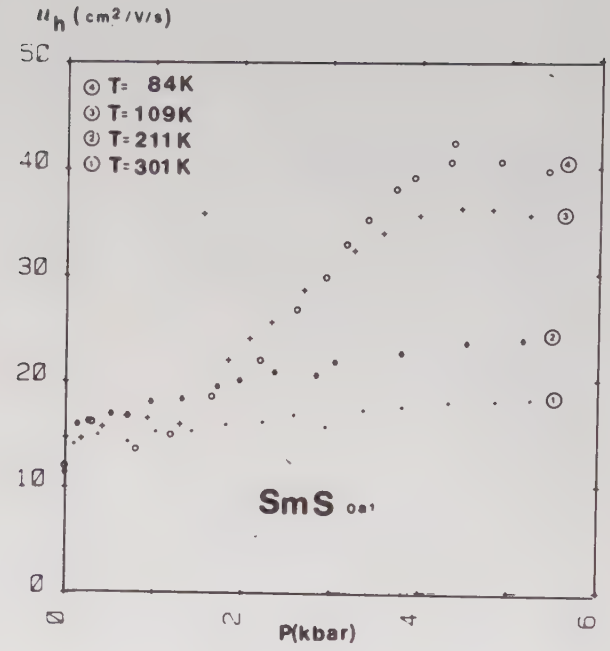


figure 3.20-a : Mobilité de Hall $\mu_H = R_H/\rho$ en fonction de la pression à différentes températures pour SmS (échantillon 0a1) : mêmes symboles que pour la figure 3.16-a.

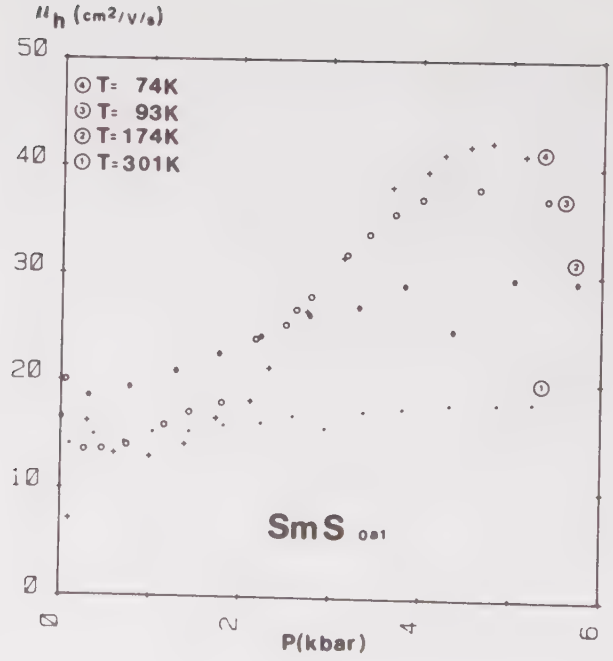


figure 3.20-b : Mobilité de Hall $\mu_H = R_H/\rho$ en fonction de la pression à différentes températures pour SmS (échantillon 0a1) : mêmes symboles que pour la figure 3.16-b.

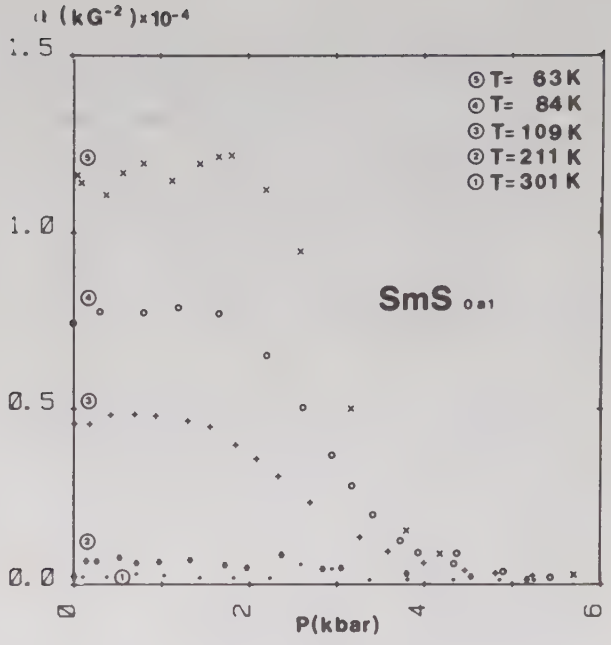


figure 3.21-a : Coefficient de magnétorésistance négative, $\alpha = -(\rho(B)-\rho(o))/\rho(o)/B^2$, en fonction de la pression pour SmS (échantillon Oa1), à différentes températures : mêmes symboles que figure 3.16-a.

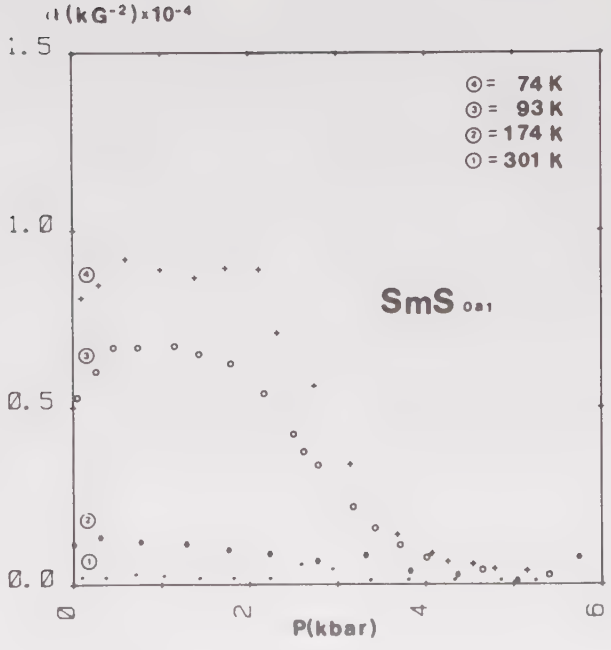


figure 3.21-b : Coefficient de magnétorésistance négative, $\alpha=-(\rho(B)-\rho(o))/\rho(o)/B^2$, en fonction de la pression pour SmS (échantillon Oa1), à différentes températures : mêmes symboles que pour figure 3.16-b.

(a)

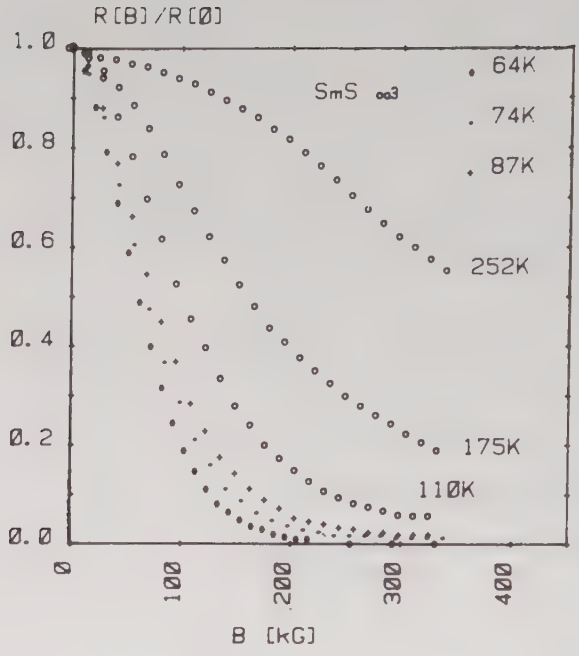
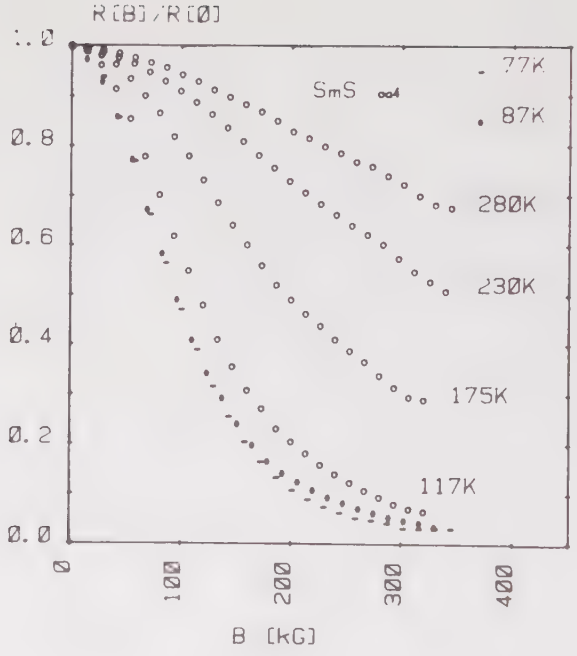


figure 3.22 : Variations relatives de la résistivité électrique de SmS sous champ magnétique transverse à différentes températures (P = 1 bar)
(a) échantillon Oa3
(b) échantillon Oa4.

(b)



3.3.1.3 Magnétorésistance transverse

A basse pression nous avons observé une grande magnétorésistance négative ($\rho(B) - \rho(o)$)proportionnelle à B^2. Cette magnétorésistance était d'autant plus grande que la température était faible. Entre 2 et 4 kbar cette magnétorésistance négative disparait comme on peut le voir sur la figure 3.21 où nous avons tracé les variations du coefficient de magnétorésistance négative $\alpha = - \frac{\rho(B) - \rho(o)}{\rho(o)B^2}$, en fonction de la pression à différentes températures.

Des mesures complémentaires de la magnétorésistance à fort champ magnétique ont été effectuées à pression nulle jusqu'à 350 kG sur deux échantillons qui ont donné des résultats identiques. Sur la figure 3.22 on peut voir les variations relatives de la résistivité, $\rho(B)/\rho(o)$ de ces échantillons en fonction du champ, on note que ;

- i - La magnétorésistance augmente avec T décroissant.

- ii - La chute de ρ sous champ magnétique tend à se saturer : la saturation a lieu à un champ qui croit avec la température.

- iii - La magnétorésistance négative est exceptionnellement grande, en particulier à basse température avec un $\rho(300\ kG)/\rho(o) < 10^{-2}$ à 64 K.

3.3.2 Première analyse-Choix d'un modèle

Comme dans le chapitre 2 nous avons utilisé un modèle intrinsèque et un modèle extrinsèque pour essayer de rendre compte des mesures du coefficient de Hall et de ses variations avec la température et la pression : Avant de décrire les résultats obtenus avec ces deux modèles, il faut souligner une différence essentielle par rapport au cas du chapitre 2. En effet, par application de la pression, on vient de le voir, la constante de Hall R_H diminue et atteint très rapidement des valeurs correspondant à des concentrations d'électrons libres supérieures à 10^{20} cm^{-3} (à partir de 4 à 5 kbar). On n'a donc plus le droit d'appliquer une statistique de semiconducteur non dégénéré à la bande de conduction. On aura donc :

$$n = 1/(R_H \cdot e) = g \frac{2\pi}{h^3} (2m^* kT)^{3/2} F_{1/2}(\eta)$$

où g est la dégénérescence totale de la bande (spin, orbitale, nombre de poches), g = 6 , m^* est la masse effective, $m^* = 0{,}78\ m_o$ (c.f.chap. 2), h la constante de Plank, k la constante de Boltzmann, T la température et $F_{1/2}(\eta)$ l'intégrale de Fermi :

$$F_{1/2}(\eta) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\, dx}{1+e^{x-\eta}}$$

avec $\eta = \mu/kT$ où μ est le potentiel chimique (ou niveau de Fermi).

Cette intégration ne peut être résolue analytiquement et donc contrairement à ce que nous avions fait au chapitre 2, il ne sera pas possible d'éliminer le potentiel chimique dans les équations mathématiques qui décriront les variations théoriques du nombre de porteurs, n.

Nous avons donc adopté une procédure d'analyse des résultats différente de celle du chapitre 2 : Pour chaque point expérimental n(P,T) nous avons calculé quelle était la valeur du potentiel chimique $\mu(P,T)$ par intégration numérique de l'intégrale de Fermi. Les valeurs ainsi calculées pour le potentiel chimique sont ensuite utilisées pour déterminer la position en fonction de la pression et de la température des niveaux donneurs (intrinsèque ou extrinsèque), $\varepsilon_d(P,T)$ ou $\varepsilon_f(P,T)$.

Sur la figure 3.23 nous avons représenté les variations du potentiel chimique avec la pression à trois températures, correspondant à trois des courbes $R_H(P)$ de la figure 3 19-b. On note que le niveau de Fermi rentre très rapidement dans la bande de conduction (le bas de la bande de condution est pris comme origine des énergies) entre 1 et 2,5 kbar.

3.3.2.1 Modèle intrinsèque

Dans le modèle intrinsèque la source unique d'électrons pour la bande de conduction est le "niveau" 4f et nous avons (c.f. chap. 2) :

$$\varepsilon_f(P,T) = \Delta E(P,T) = \mu(P,T) - kT \ln\left[G \frac{N_f - n(P,T)}{n(P,T)} \right]$$

avec $$G = \frac{2 + 4 \exp(-\Delta_2/kT)}{1 + 3 \exp(-\Delta_1/kT)}$$

et $\Delta E = E(4f^6\, 5d^0) - E(4f^5\, 5d^1)$ = différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des configurations $4f^6$ et $4f^5$ dans SmS (c.f. chap. 2 et annexe 1) mesurée à partir du bas de bande de conduction.

Les variations théoriques de ε_f avec P, calculées à partir des courbes $R_H(P)$ des figures 3.19-a et -b sont représentées sur les figures 3.24-a et -b.

Comme on peut le voir les variations de ε_f avec P sont linéaires. Nous les avons donc ajustées linéairement par la méthode des moindres carrés (droites sur les figures 3.24-a et -b). Les résultats de ces ajustements linéaires sont reportés dans le tableau 3.2 :

Tableau 3.2 : Ajustement linéaire de $\varepsilon_f(P)$ dans le modèle intrinsèque.

T (K)	$\varepsilon_f(P=0)$ (meV)	$d\varepsilon_f/dP$ (meV/kbar)	erreur $\sigma(\varepsilon_f)$ (meV)	erreur σ(pente) (meV/kbar)
301	-228	19,5	1,4	0,23
210,5	-166	16,8	4	0,67
174	-146	18,2	2	0,31
109	-110	19,6	3,4	0,5
93	-101	19,7	1,8	0,28
84	-96	19,5	1,7	0,27
74	-89	19,4	2,9	0,45
63	-88	20,4	6,1	0,9

On note que :

- i - La vitesse à laquelle ε_f se déplace avec la pression est pratiquement indépendante de la température et vaut :

$$d\varepsilon_f/dP \simeq 19 \text{ meV/kbar}$$

Cette valeur de $d\varepsilon_f/dP$ est grande devant la différence de volume ΔV entre les cellules unités de $Sm^{2+}S$ et $Sm^{3+}S$ qui en est une bonne approximation [129] : $\Delta V \simeq 13$ meV/kbar.

- ii - ε_f varie considérablement avec la température

Les variations de ε_f avec la température à la pression atmosphérique sont représentées sur la figure 3·25 avec celles obtenues dans ce même modèle au chapitre 2 (figure 2·7).

Comme on peut le voir, ε_f augmente en valeur absolue quasilinéairement avec la température dans le domaine de température étudié :

ε_f (300 K, 1 bar) = - 225 ± 5 meV et $d\varepsilon_f/dT$ = - 0,59 ± 0,01 meV/K

Ces valeurs sont en assez bon accord avec les valeurs que nous avions estimées au chapitre 2 d'après les seules variations de la résistivité électrique avec la température à la pression atmosphérique, à savoir :
ε_f (300 K, 1 bar) ≃ - 225 meV et $d\varepsilon_f/dT \simeq$ - 0,65 meV/K (c.f.figure 3.25).

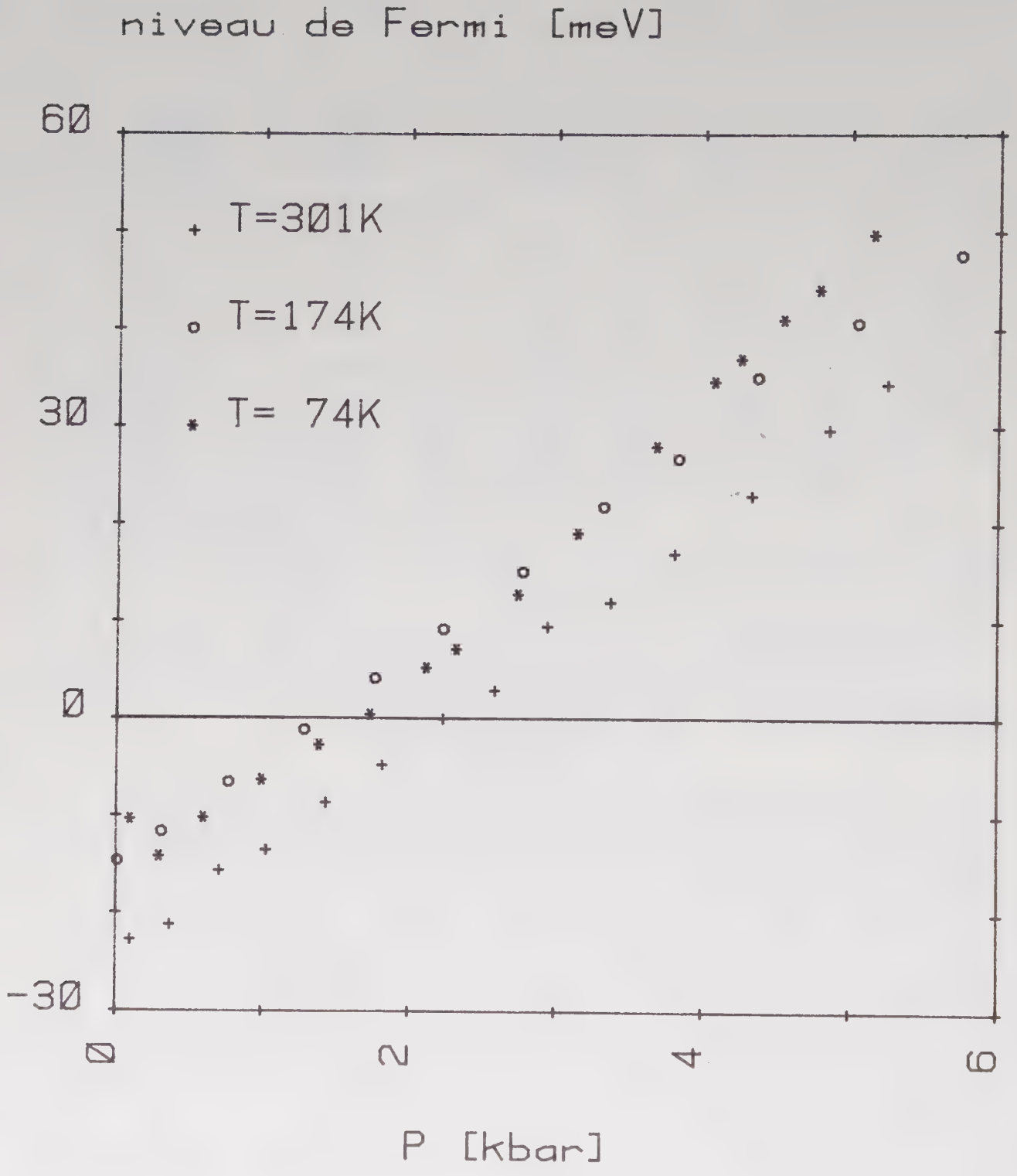


figure 3.23 : Variations du potentiel chimique en fonction de la pression à 301 K, 174 K et 74 K, obtenues par intégration numérique de l'intégrale de Fermi et correspondant à 3 des courbes $R_H(P)$ de la figure 3.19-b.

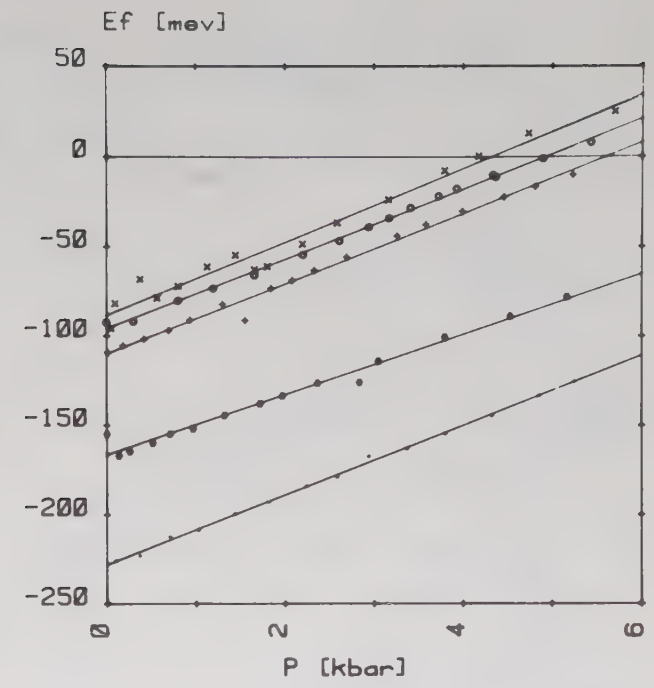


figure 3.24-a : Variations "théoriques" du niveau 4f avec la pression pour SmS dans le modèle intrinsèque à différentes températures : mêmes symboles que pour la figure 3.16-a.

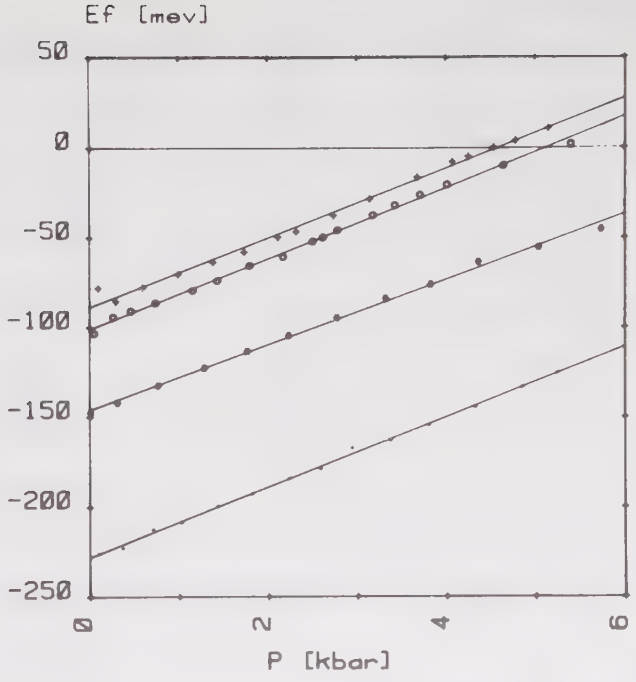


figure 3.24-b : Variations "théoriques" du niveau 4f avec la pression pour SmS dans le modèle intrinsèque à différentes températures : mêmes symboles que pour la figure 3.16-b.

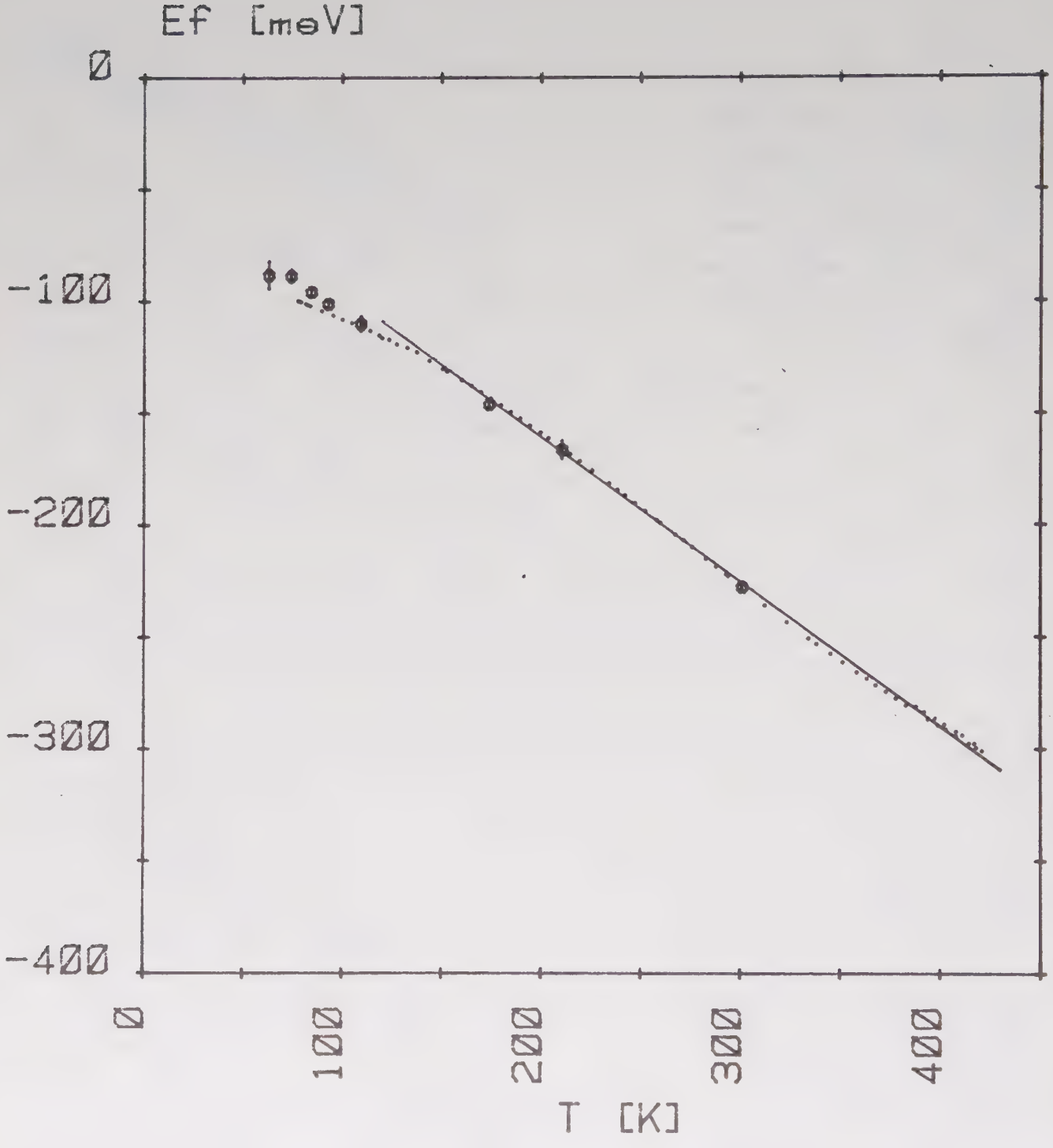


figure 3.25 : Variations de ε_f (P = 1 bar) avec la température dans le modèle intrinsèque :
- ϕ - valeurs d'après les mesures de pression (SmS 0 a1)
- ..... - d'après la courbe $\rho(T)$ à pression atmosphérique (figure 2.7) (SmS 1 a3).

3.3.2.2 Modèle extrinsèque

Dans le modèle extrinsèque appliqué au chapitre 2, nous avons en plus des "niveaux" 4f intrinsèques un niveau donneur ε_d, N_d, partiellement compensé par N_a niveaux accepteurs ; on a donc :

$$n(P,T) = N_d - N_a + N_f - n_d(P,T) - n_f(P,T)$$

où n_d et n_f sont les nombres d'électrons localisés sur les niveaux donneurs ε_d et ε_f respectivement, soit :

$$n_d\,(P,T) = \frac{N_d}{1+\frac{1}{2}\ \exp\,\beta\,(\varepsilon_d-\mu)} \qquad \text{et } n_f\,(P,T) = \frac{N_f}{1 + G\,\exp\,\beta(\varepsilon_f-\mu)}$$

Dans ces expressions G et ε_f ont la même signification que dans le modèle intrinséque et $\mu = \mu\,(P,T)$.

Dans le modèle intrinsèque nous avions obtenu des variations linéaires du "niveau" intrinsèque 4f avec la pression, ce qui est raisonnable dans cette gamme de basses pressions. Nous supposerons donc que les "niveaux" ε_d et ε_f se déplacent linéairement avec la pression :

$$\varepsilon_d = \varepsilon_{do} + (d\varepsilon_d/dP).P$$

et

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{fo} + (d\varepsilon_f/dP).P.$$

Si l'on suppose comme au chapitre 2 que les niveaux ne dépendent pas de la température, nous avons six paramètres ajustables indépendants dans l'expression de n en fonction de P et T : N_d, ε_{do}, $d\varepsilon_d/dP$, ε_{fo}, $d\varepsilon_f/dP$ et N_a.

Au chapitre 2, nous avions déterminé quatre de ces paramètres à savoir les valeurs de N_d et N_a et les positions des niveaux intrinsèques 4f, ε_f et donneur, ε_d, à la pression atmosphérique :

$$N_d = 1{,}1.10^{20}\ cm^{-3} \qquad \varepsilon_{do} = -\ 35\ meV$$
$$N_a = 5\ .\ 10^{18}\ cm^{-3} \qquad \varepsilon_{fo} = -\ 300\ meV$$

On n'a donc plus que deux paramètres ajustables, $d\varepsilon_d/dP$ et $d\varepsilon_f/dP$ pour rendre compte des courbes $R_H(P,T)$ des figures 3.19-a et -b : il n'a absolument pas été possible de trouver des valeurs de $d\varepsilon_d/dP$ et $d\varepsilon_f/dP$ qui permettent d'ajuster correctement ces courbes $R_H(P,T)$. Ceci ne signifie pas qu'un modèle extrinsèque doive être écarté mais simplement que les paramètres déduits de l'ajustement présenté dans le chapitre 2, § 2.3.1.2, avec ε_d et ε_f indépendants de la température ne sont pas adéquats.

Si l'on accepte en toute généralité des variations thermiques de ε_d et ε_f, on se retrouve donc avec six paramètres N_d, N_a, $\varepsilon_{do}(T)$, $\varepsilon_{fo}(T)$, $d\varepsilon_d/dP$, $d\varepsilon_f/dP$ pour ajuster chaque courbe $R_H(P)$ à T donné dont seulement deux, N_d et N_a sont a priori communs à toutes les courbes $R_H(P)$. Une telle tentative n'a aucun sens, surtout au vu de la forme particulièrement simple des courbes $R_H(P)$.

Cependant dans l'optique d'un modèle extrinsèque, le niveau donneur doit y jouer un rôle prépondérant, ce qui est confirmé par les variations de R_H avec P qui deviennent indépendantes de la température et se saturent au delà de 4 kbar à une valeur de R_H correspondant à une densité de porteurs de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} ; tout ce passe comme si les variations de R_H observées correspondaient essentiellement à un niveau donneur de densité $\simeq 10^{20}$ cm^{-3} qui se viderait complètement dans la bande de conduction sous l'effet de la pression. Nous ferons donc l'hypothèse simplificatrice que les variations de R_H sont uniquement liées au niveau donneur ε_d, N_d, soit :

$$n \simeq N_d - n_d = N_d - \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp \beta(\varepsilon_d - \mu)}$$

On peut donc comme dans le modèle intrinsèque obtenir à partir des mesures de R_H (P,T) et du calcul de $\mu(P,T)$ les variations théoriques de ε_d en fonction de la pression et de la température :

$$\varepsilon_d (P,T) = \mu(P,T) - k\ T\ \ln \left[\frac{1}{2} \frac{N_d - n(P,T)}{n(P,T)} \right]$$

avec cependant un paramètre ajustable N_d. La valeur de N_d qui a permis d'obtenir les meilleures variations linéaires de ε_d avec P à T donné avec des variations de ε_{do} avec la température cohérentes, est $N_d \simeq 1{,}8.10^{20}$ cm^{-3}. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.3 et présentés sur la figure 3.26.

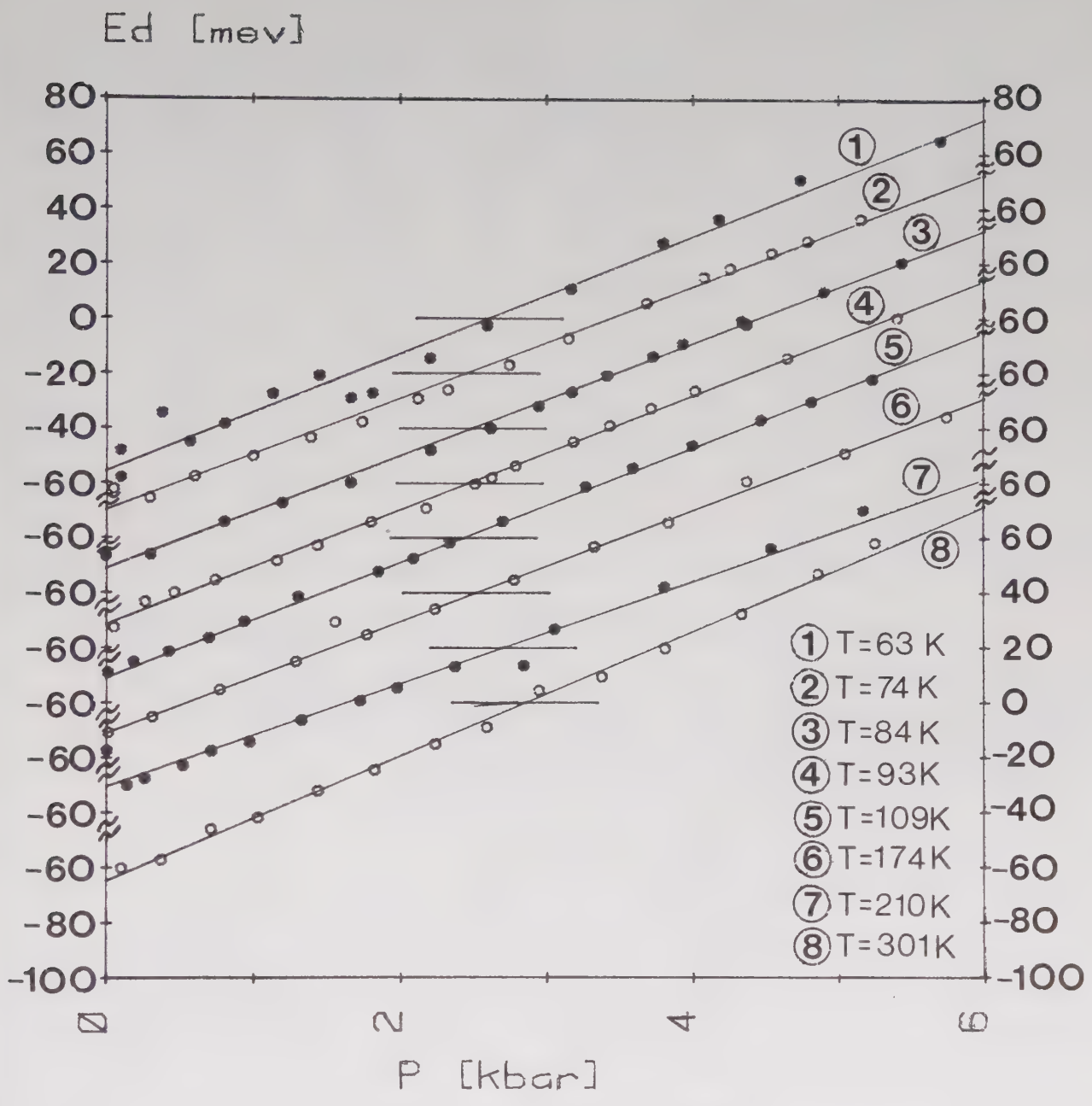


figure 3.26 : Variations théoriques du niveau donneur ε_d avec la pression pour SmS dans le modèle extrinsèque simplifié à différentes températures avec $N_d = 1{,}8 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}.

Tableau 3.3 : Ajustement linéaire de $\varepsilon_d(P)$ dans le modèle extrinsèque simplifié pour $N_d = 1{,}8.10^{20}$ cm^{-3}.

T (K)	$\varepsilon_d(P=0)$ (meV)	$d\varepsilon_d/dP$ (meV/kbar)	erreur $\sigma(\varepsilon_d)$ (meV)	erreur σ(pente) (meV/kbar)
301	- 64,7	22,7	2,18	0,36
210,5	- 50,5	18,7	4,7	0,77
174	- 51,2	20,4	1,2	0,19
109	- 51,0	21,0	3,4	0,5
93	- 51,6	20,9	1,6	0,25
84	- 51,25	20,6	1,9	0,29
74	- 49,8	20,4	3,3	0,51
63	- 55,7	21,4	6,3	0,93

Mis à part les valeurs à 300 K où l'influence du niveau 4f intrinsèque doit commencer à être importante, et les valeurs à 63 K où la compensation par les niveaux accepteurs commence à jouer, ε_{do} et $d\varepsilon_d/dP$ sont trouvés quasi-indépendants de la température avec :

$$\varepsilon_d \ (P = 1 \text{ bar}) = \varepsilon_{do} \simeq - 51 \pm 0{,}5 \text{ meV}$$
$$d\varepsilon_d/dP \simeq 21 \pm 1 \text{ meV/kbar}.$$

Ceci n'est pas surprenant, dans la mesure où c'est entre 200 K et 77 K que l'on observe une variation de la résistivité avec la température en $\exp(E_a/kT)$ avec une énergie d'activation E_a constante $\simeq$ 43 meV. (c.f.figure 2.2).

3.3.2.3 Choix du modèle

Comme nous venons de le voir les deux modèles intrinsèque et extrinsèque peuvent aussi bien décrire les variations de R_H avec P et T. On a vu cependant que $d\varepsilon_f/dP$ dans le modèle intrinsèque était grand devant son estimation ΔV à partir des volumes des cellules unitaires de $Sm^{2+}S$ et $Sm^{3+}S$ [129].

D'autre part comme on peut le voir sur les figures 3.20 et 3.21, ce qui caractérise les variations de la mobilité de Hall, $\mu_H = R_H/\rho$, et du coefficient de magnétorésistance négative, $\alpha = -(\rho(B) - \rho(o))/(\rho(o).B^2)$ est leur forme en marche d'escalier correspondant à une brusque diminution de α et une brusque augmentation de μ_H entre 2 et 4 kbar.

Cet effet est d'autant plus important que la température est basse. Ceci indique clairement qu'il doit y avoir une modification importante de la structure électronique et des populations des niveaux entre 2 et 4 kbar. Or la comparaison des figures 3.24 et 3.26 montre que dans le modèle intrinsèque (figure 3.24) il ne se passe rien d'exceptionnel entre 2 et 4 kbar alors que dans le modèle extrinsèque (figure 3.26) on observe une modification importante de la structure électronique et des populations de niveaux entre 2 et 4 kbar : Le niveau extrinsèque ε_d rentre dans la bande de conduction et croise le niveau de Fermi entre 2 et 4 kbar, sa population relative passe donc de $\simeq$ 100% avant 2 kbar à $\simeq$ 0% au delà de 4 kbar.

On sait de plus que les échantillons contiennent de l'ordre de 1% at. d'impuretés et de défauts de stoechiométrie (c.f.Chap. 2) et que la conductivité électrique en dessous de 300 K peut varier considérablement d'un échantillon à l'autre (figure 2.3).

Ceci nous permet donc de rejeter le modèle intrinsèque pur ; on doit tenir compte d'un niveau donneur extrinsèque pour pouvoir décrire à la fois les variations de R_H, μ_H et α avec la température et la pression.

3.3.3 Interprétation - Discussion

3.3.3.1 Variations avec la pression et la température des niveaux ε_d et ε_f

Le modèle extrinsèque simplifié nous a permis de décrire les variations de R_H avec P entre 60 et 300 K. Le niveau extrinsèque donneur ε_d aurait donc une densité de l'ordre de 1 à 2 10^{20} cm^{-3}, serait (à P = 0) à $\simeq$ - 50 meV du bas de bande de conduction et se déplacerait avec la pression à une vitesse de l'ordre de 20 meV/kbar. Ces valeurs ont été obtenues en négligeant complètement le niveau intrinsèque 4f, ε_f, et n'ont donc qu'une valeur indicative. Cependant puisqu'au delà de 4 kbar environ, le niveau extrinsèque ε_d, est pratiquement vide, les variations de R_H que l'on observe alors sont essentiellement liées au niveau intrinsèque 4f, ε_f. Nous avons donc effectué une mesure supplémentaire à 77 K sur un autre échantillon jusqu'à une pression proche de la pression de transition P_c (Pmax = 9,2 kbar, P_c = 10,6 kbar). Les variations de R_H ainsi mesurées sont représentées sur la figure 3.27 et on voit clairement apparaître un deuxième régime de variations linéaires de R_H avec P au delà de $\simeq$ 5 kbar.

Comme précédemment nous avons déterminé dans le modèle extrinsèque simplifié la variation $\varepsilon_d(P)$ (c.f. fig. 3.28-a). A partir des valeurs ainsi

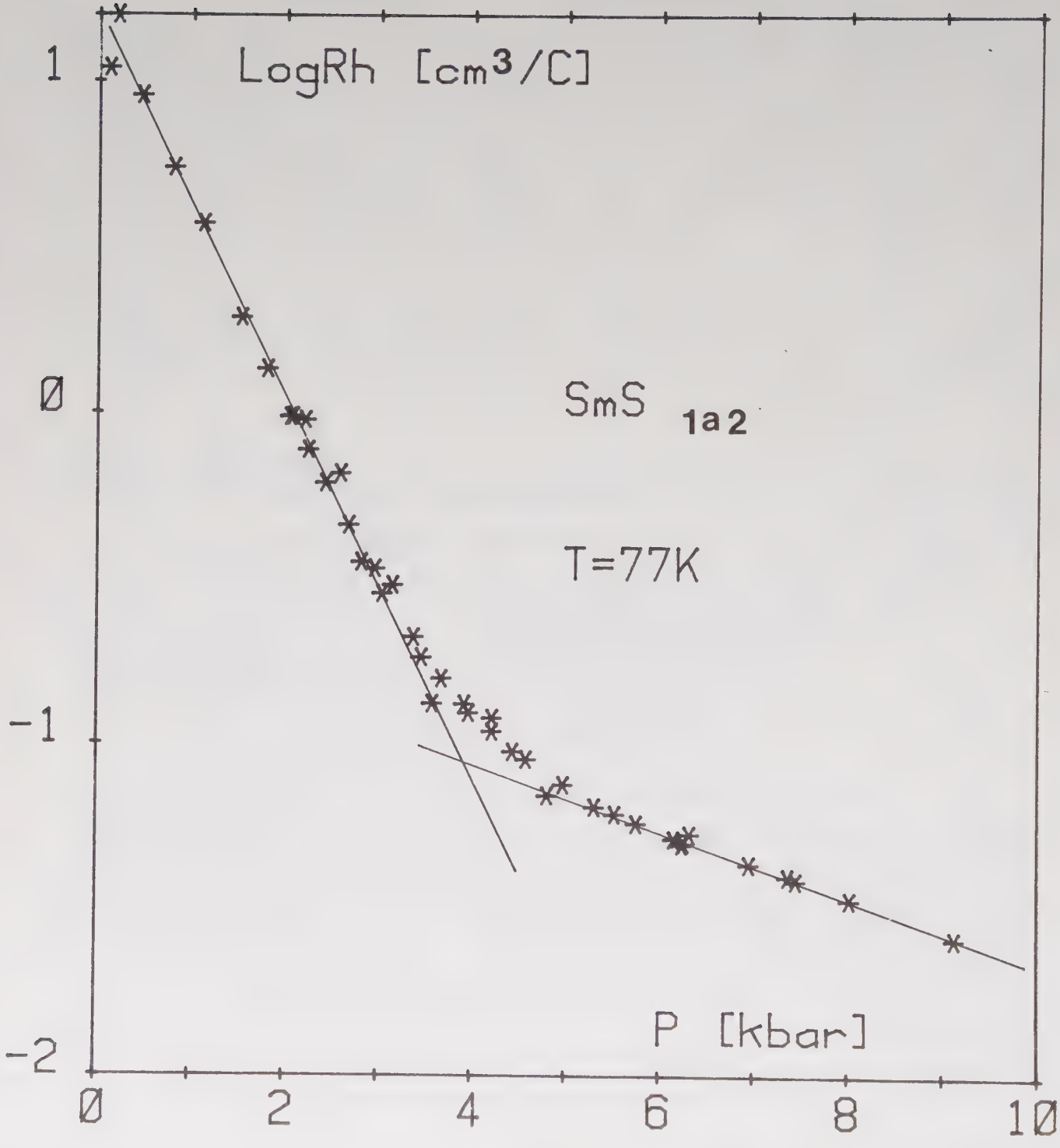


figure 3.27 : Log R_H en fonction de P pour SmS à 77 K (échantillon 1a2).

déterminées de $\varepsilon_d(P = 0)$ et de $d\varepsilon_d/dP$, nous avons calculé par intégration numérique une courbe théorique $R_H(P)$ qui est comparée aux valeurs expérimentales sur la figure 3.28-b.

Comme on peut le voir, l'application du modèle extrinsèque en négligeant le niveau intrinsèque comme précédemment donne jusqu'à 7 kbar des valeurs en très bon accord avec celles trouvées pour l'autre échantillon (cf. tableau 3.3) : $N_d = 1{,}6.10^{20}$ cm^{-3}, $\varepsilon_{do} = -54{,}7$ meV et $d\varepsilon_d/dP =$ 20,1 meV/kbar. On note cependant que les derniers points de la courbe $R_H(P)$ (figure 3.28-b) ne peuvent pas être décrits par ce modèle car Nd = $1{,}6.10^{20}$ cm^{-3} est inférieur aux valeurs de n correspondant aux valeurs de R_H mesurées pour P > 7,5 kbar : La courbe théorique donne au delà de 7,5 kbar une valeur de R_H indépendante de P et qui vaut $1/(N_d.e)$; on ne peut plus négliger le niveau 4f intrinsèque pour décrire la courbe $R_H(P)$.

Nous avons donc ajusté la courbe expérimentale $R_H(P)$ de la figure 3.27 à partir de l'équation complète. Le meilleur ajustement a été obtenu pour les valeurs suivantes des paramètres et est représenté sur la figure 3.29 :

ε_f (77 K, 1 bar) = - 100 meV	$d\varepsilon_f/dP$ = 16,2 meV/kbar
ε_d (77 K, 1 bar) = - 63 meV	$d\varepsilon_d/dP$ = 24 meV/kbar
$N_d = 1{,}05.10^{20}$ cm^{-3}	$N_a < 0{,}01$ Nd.

Comme on peut le voir, l'ajustement est remarquable et les valeurs obtenues pour ε_d et $d\varepsilon_d/dP$ sont voisines de celles qui avaient été obtenues dans l'approximation simplifiée de ce modèle extrinsèque ($\varepsilon_d = -51$ meV et $d\varepsilon_d/dP$ = 21 meV/kbar) (c.f. § 3.3.2.2). Signalons que le paramètre le plus sensible à cet ajustement est $d\varepsilon_f/dP$ et que la valeur trouvée est donc significativement inférieure à celle du modèle intrinsèque pur (19 meV/kbar).

On remarque en particulier sur la figure 3.29 (a) que :

- i - Le niveau extrinsèque donneur ε_d rentre dans la bande de conduction à 2,6 kbar et croise le niveau de Fermi μ à $\simeq$ 3,5 kbar.

- ii - Le niveau intrinsèque 4f rentre dans la bande de conduction à $\simeq$ 6 kbar, soit bien avant la pression de transition, P_T = 10,6 kbar, mais reste toujours loin du niveau de Fermi ($(\mu - \varepsilon_f)/kT \simeq 5$ à 6 à P_T) avec une fraction d'électrons 4f délocalisés de l'ordre de 1% à la transition.

Nous connaissons maintenant N_d et les valeurs à 77 K de ε_f, ε_d, $d\varepsilon_f/dP$ et $d\varepsilon_d/dP$ et nous allons utiliser ces résultats pour ajuster les courbes $R_H(P,T)$ de la figure 3.19 et la courbe $\rho(T)$ à la pression atmosphérique de la figure 2.2 (chapitre 2).

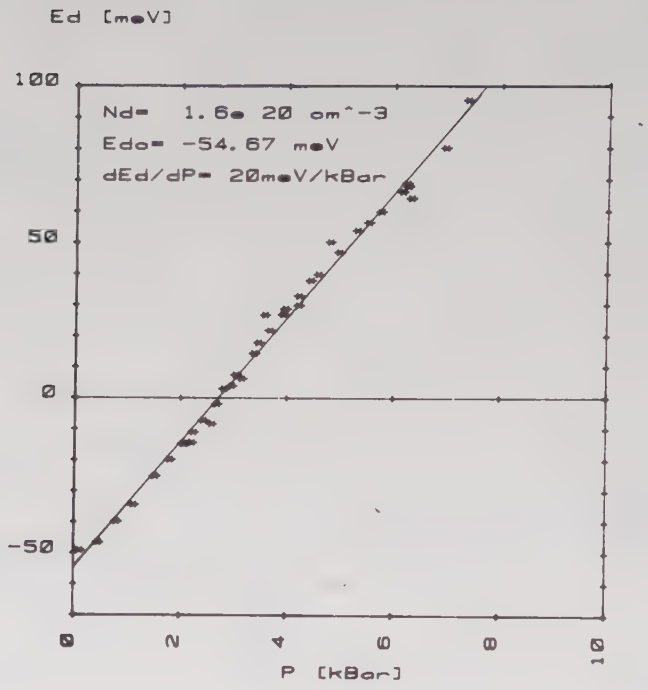


figure 3.28-a : Variations du niveau d'impureté donneur avec la pression à 77 K dans le modèle extrinsèque (sans le niveau intrinsèque), d'après les mesures de R_H (figure 3.27)(échantillon 1a2).

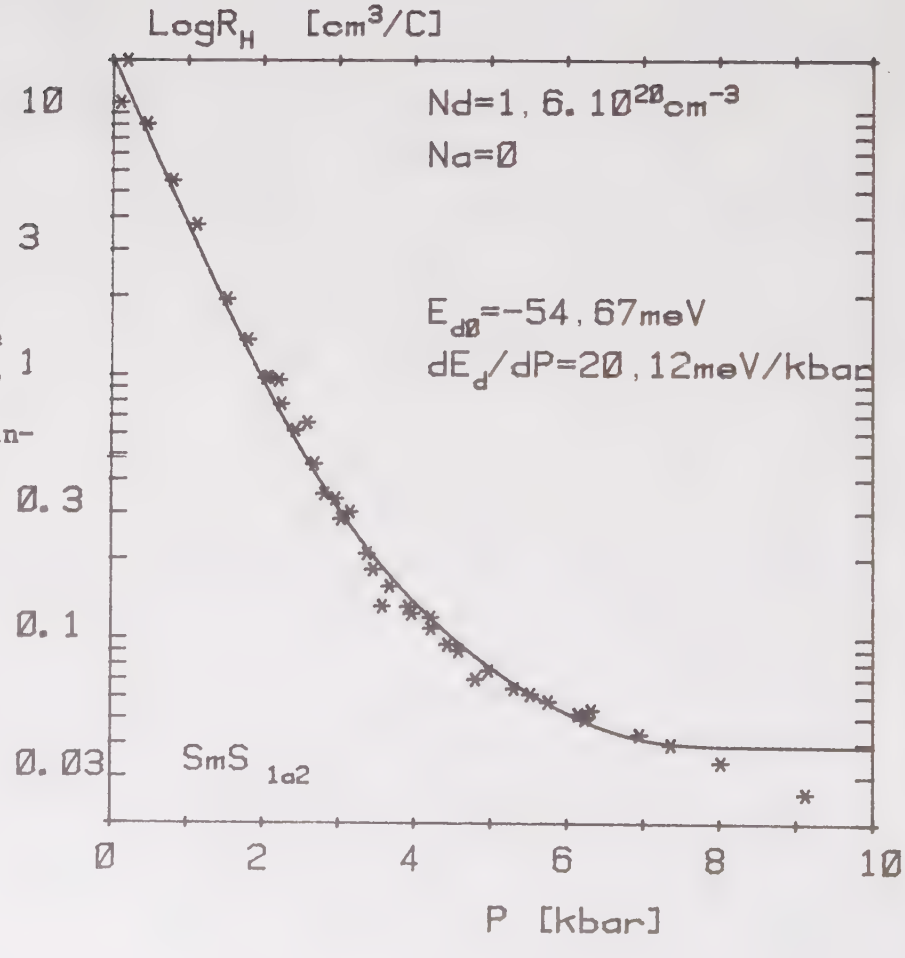


figure 3.28-b : Ajustement théorique des variations de R_H avec P de la figure 3.27 à 77 K dans le modèle extrinsèque avec les paramètres de la figure 3.28-a.
* - valeurs expérimentales,
——— courbe théorique.

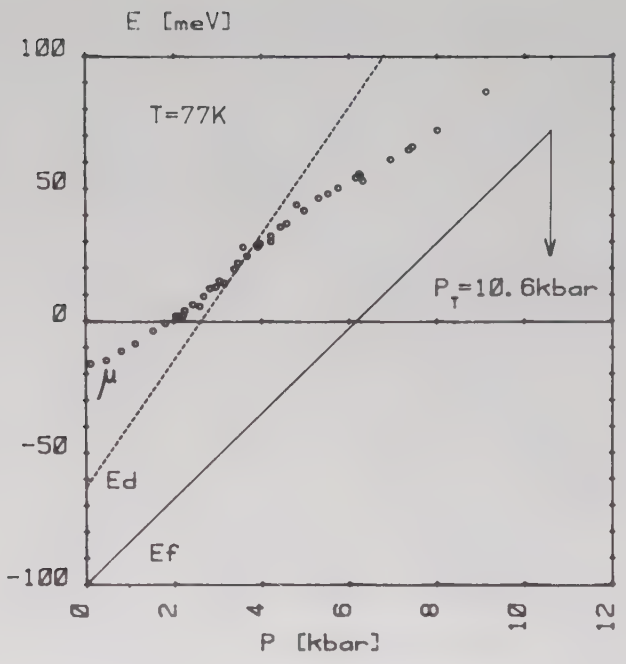


figure 3.29-a : Variations avec la pression à 77 K du potentiel chimique μ, du niveau donneur ε_d et du niveau intrinsèque 4f, ε_f dans le modèle extrinsèque correspondant à l'ajustement théorique de la figure 3.29-b.

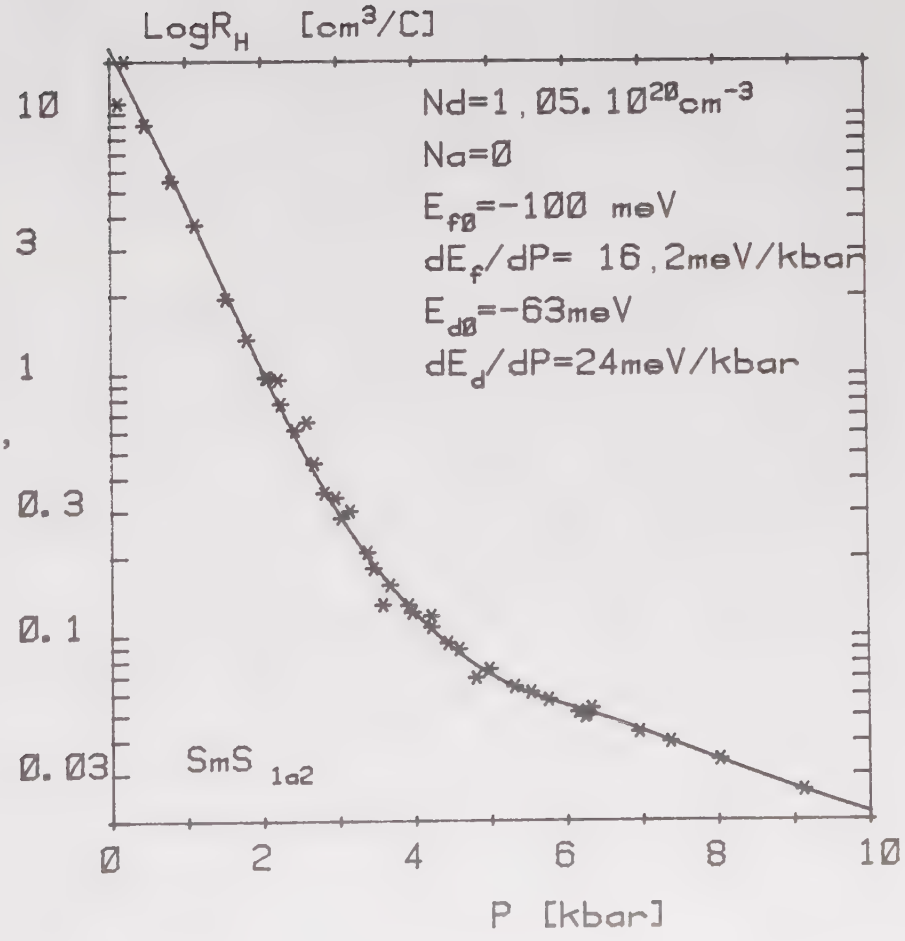


figure 3.29-b : Ajustement théorique des variations de R_H avec P à 77 K (fig. 3.27) dans le modèle extrinsèque complet :
* - valeure expérimentales,
——— - courbe théorique.

Dans un premier temps nous supposerons que seul ε_f dépend de la température. Ses variations avec T seront données entre 77 K et 420 K par l'ajustement de la courbe $\rho(T)$ à la pression atmosphérique de la figure 2.2 dans le modèle extrinsèque avec donc $\varepsilon_d = -63$ meV, $N_d = 1{,}05.10^{20}$ cm^{-3} et ε_f (77 K) = - 100 meV. La mobilité de Hall est supposée indépendante de la température (cf. Figure 3.20) et sa valeur est choisie de manière à reproduire parfaitement la valeur de ρ à 77 K (de l'ordre de 15 cm^2/V/s).

La courbe $\varepsilon_f(T)$ ainsi obtenue est représentée sur la figure 3.30 et est, comme on peut le voir, peu différente de celle obtenue dans le modèle intrinsèque (cf. chap. 2, fig. 2.7) avec une variation linéaire de ε_f pour T > 200 K, $d\varepsilon_f/dT = -0{,}84$ meV/K, et ε_f (300 K) = - 246 meV.

Les valeurs de ε_f sont maintenant connues et on peut donc regarder si les paramètres ainsi définis permettent de reproduire correctement les courbes R_H (P,T) de la figure 3.19. Ceci est fait dans l'annexe 2, on remarque un décalage systématique entre courbes expérimentales et théoriques qui peut s'expliquer par le fait que les échantillons sont différents (1a3 pour la figure 2.2, 0a1 pour la figure 3.19 et l'annexe 2 et 1a2 pour la figure 3.27) : on peut donc avoir des valeurs de N_d légèrement différentes d'un échantillon à l'autre ainsi qu'un effet systématique associé aux incertitudes sur l'épaisseur des échantillons. Néanmoins la forme des courbes est bonne (c.f. figure A2.9 comparée aux résultats expérimentaux de la figure 3.19).

*

Les variations de ε_f avec la température que nous venons d'obtenir (figure 3.30) en ajustant la courbe $\rho(T)$ de la figure 2.2, ont été obtenues avec ε_d indépendant de T ($\varepsilon_d(T) = \varepsilon_d(77\text{ K}) = -63$ meV). Voyons quelles seraient ces variations de ε_f avec T en admettant maintenant une variation linéaire de ε_d avec T avec toujours $\varepsilon_d(77\text{ K}) = -63$ meV, $N_d = 1{,}05.10^{20}$ cm^{-3} et $\varepsilon_f(77\text{ K}) = -100$ meV. Il apparaît que :

- pour $d\varepsilon_d/dT > 0{,}03$ meV/K les variations de ε_f avec T ne sont plus linéaires pour T > 200 K
- et que pour $d\varepsilon_d/dT < -0{,}6$ meV/K les variations de ε_f avec T sont indépendantes de $d\varepsilon_d/dT$.

Les variations de ε_f avec T ainsi obtenues sont représentées sur la figure 3.31 pour ces 2 valeurs limites de $d\varepsilon_d/dT$ et comparées à celles obtenues dans le modèle intrinsèque (figure 3.25).

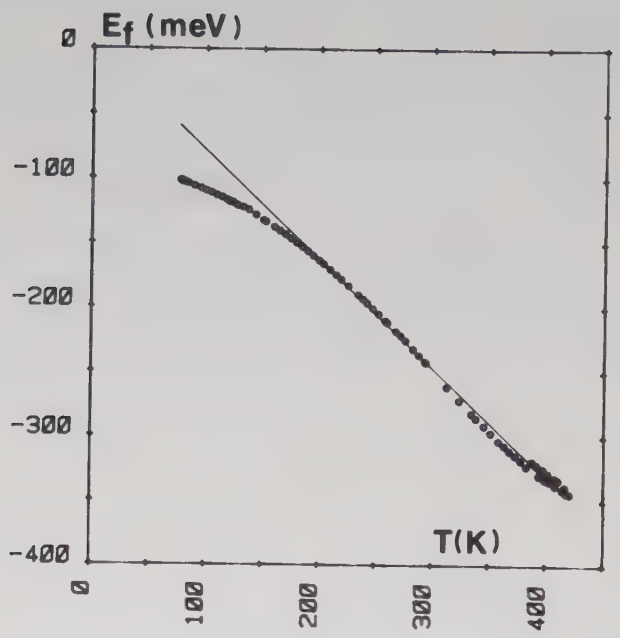


figure 3.30 : Variations du niveau intrinsèque ε_f avec la température dans le modèle extrinsèque d'après la courbe $\rho(T)$ de la figure 2.2, avec $N_d = 1{,}05.10^{20}$ cm^{-3}, $\varepsilon_d = -63$ meV et $\varepsilon_f(77\ K) = -100$ meV.

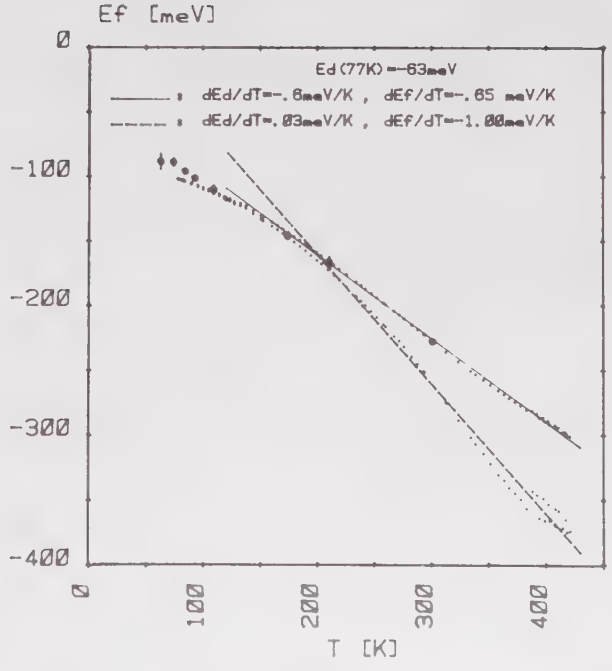


figure 3.31 : Variations théoriques de ε_f avec T :

- 0 - modèle intrinsèque (figure 3.25)
- . - modèle extrinsèque d'après la courbe $\rho(T)$ de la figure 2.2 avec $\varepsilon_d(77\ K) = -63$ meV, $N_d = 1{,}05.10^{20}$ cm^{-3} et différentes valeurs de $d\varepsilon_d/dT$:
  - ——— $d\varepsilon_d/dT$ = -0,6 meV/K
  - – – – – $d\varepsilon_d/dT$ = 0,03 meV/K

Les résultats obtenus ne permettent pas d'estimer la limite inférieure de $d\varepsilon_d/dT$; néanmoins le niveau ε_d étant responsable des anomalies de mobilité et de magnétorésistance indépendantes de T observées au voisinage de 3 kbar, il paraît raisonnable d'estimer que $d\varepsilon_d/dT > -0,3$ meV/K (avec $d\varepsilon_d/dP = 24$ meV/kbar indépendant de T).

Il résulte donc de l'analyse des mesures de coefficient de Hall R_H, en fonction de la température (77 K < T < 400K) et de la pression ($P < P_c$) que, d'une part pour le niveau extrinsèque donneur on a :

$N_d = (1 \pm 0,1)\ 10^{20}\ cm^{-3}$

ε_d (77 K, 1 bar) = -63 ± 1 meV

$-0,3$ meV/K < $d\varepsilon_d/dT$ < 0,03 meV/K

$d\varepsilon_d/dP$ (77 K) = $24 \pm 0,5$ meV/kbar

et d'autre part, pour le niveau intrinsèque 4f on a :

ε_f (77 K, 1 bar) = -100 ± 1 meV

-1 meV/K < $d\varepsilon_f/dT$ (pour T > 200 K) < $-0,65$ meV/K

$d\varepsilon_f/dP$ (77 K) = $16,2 \pm 0,1$ meV/kbar

Remarque : Les barres d'erreur indiquées ne tiennent compte que de la sensibilité de l'ajustement à une variation isolée de chaque paramètre.

On voit donc en particulier que ε_f dépend de la température avec $\varepsilon_f(0K) \simeq -100$ meV et $d\varepsilon_f/dT$ compris entre -1 et $-0,65$ meV/K pour T > 200K. Ce qui conduit à ε_f(300 K) compris entre -225 et -260 meV. Ces variations de ε_f avec la température sont importantes et n'avaient jamais été prises en considération jusqu'à présent. Comme nous l'avions souligné au chapitre 2, on observe usuellement de telles variations de l'énergie de bande interdite $E_g(=-\varepsilon_f)$ avec la température dans les semiconducteurs. Plus précisément Eg peut être défini comme l'enthalpie libre de la réaction de formation d'une paire électron-trou (ici électron de conduction + ion Sm^{3+}) et l'on a alors [128] :

$\partial\varepsilon_f/\partial T = -\partial Eg/\partial T = \Delta S$ ($Sm^{2+} \longrightarrow Sm^{3+} + e^-$ de conduction)

= variation d'entropie associée à la délocalisation d'un électron 4f.

La variation d'entropie associée à la délocalisation d'un électron 4f est donc négative et comprise entre - 1 et - 0,65 meV/K (soit encore $-11,6\ k_B < \Delta S < -7,5\ k_B$) entre 200 K et 400 K.

Cette variation d'entropie peut être décomposée en une contribution liée à la dilatation thermique du réseau et une contribution à volume constant :

$$\Delta S\ (Sm^{2+} \longrightarrow Sm^{3+} + e^-) = (\partial\varepsilon_f/\partial T)_P = (1) + (2) =$$

$$(\partial\varepsilon_f/\partial V)_T\ (\partial V/\partial T)_P + (\partial\varepsilon_f/\partial T)_V$$

La première peut être calculée à partir des mesures du module de compression, $B = -V\ (\partial P/\partial V)_T = 420\ 10^3$ bar [35], du coefficient de dilatation thermique, $3\alpha = (1/V)\ (\partial V/\partial T)_{P=0} = 3,3\ 10^{-5}\ K^{-1}$ [127], et de notre mesure de $(\partial\varepsilon_f/\partial P)_T$, 16 meV/Kbar environ.

$$(1) = (\partial\varepsilon_f/\partial V)_T\ (\partial V/\partial T)_P = 3\alpha B\ (\partial\varepsilon_f/\partial P)_T$$

Soit : $-0,26$ meV/K $< (1) <$ $-0,18$ meV/K

La deuxième contribution, $(\partial\varepsilon_f/\partial T)_V$ correspond :

- d'une part à la variation d'entropie magnétique (doublet Γ_7 fondamental de Sm^{3+})

ΔS magnétique = $k_B \ln 2 = 0,69\ k_B = 0,06$ meV/K.

- d'autre part à la variation d'entropie de réseau associée à la délocalisation d'un électron 4f. Cette dernière ne peut être estimée que par un calcul théorique de la modification du spectre de phonons associée à la délocalisation d'un électron 4f et serait comprise d'après nos mesures entre :

$-0,82$ meV/K $< \Delta S$ réseau ($Sm^{2+} \longrightarrow Sm^{3+} + e^-$ conduction) $< -0,45$ meV/K.

soit

$-9,5\ k_B < \Delta S$ réseau $< -5,2\ k_B$.

Pour $kT \gg \hbar\omega_i$, où les ω_i sont les fréquences de phonons, ΔS s'écrit :

$$\Delta S \text{ réseau} \simeq -k_B \sum_i \ln \frac{\omega'_i}{\omega_i}$$

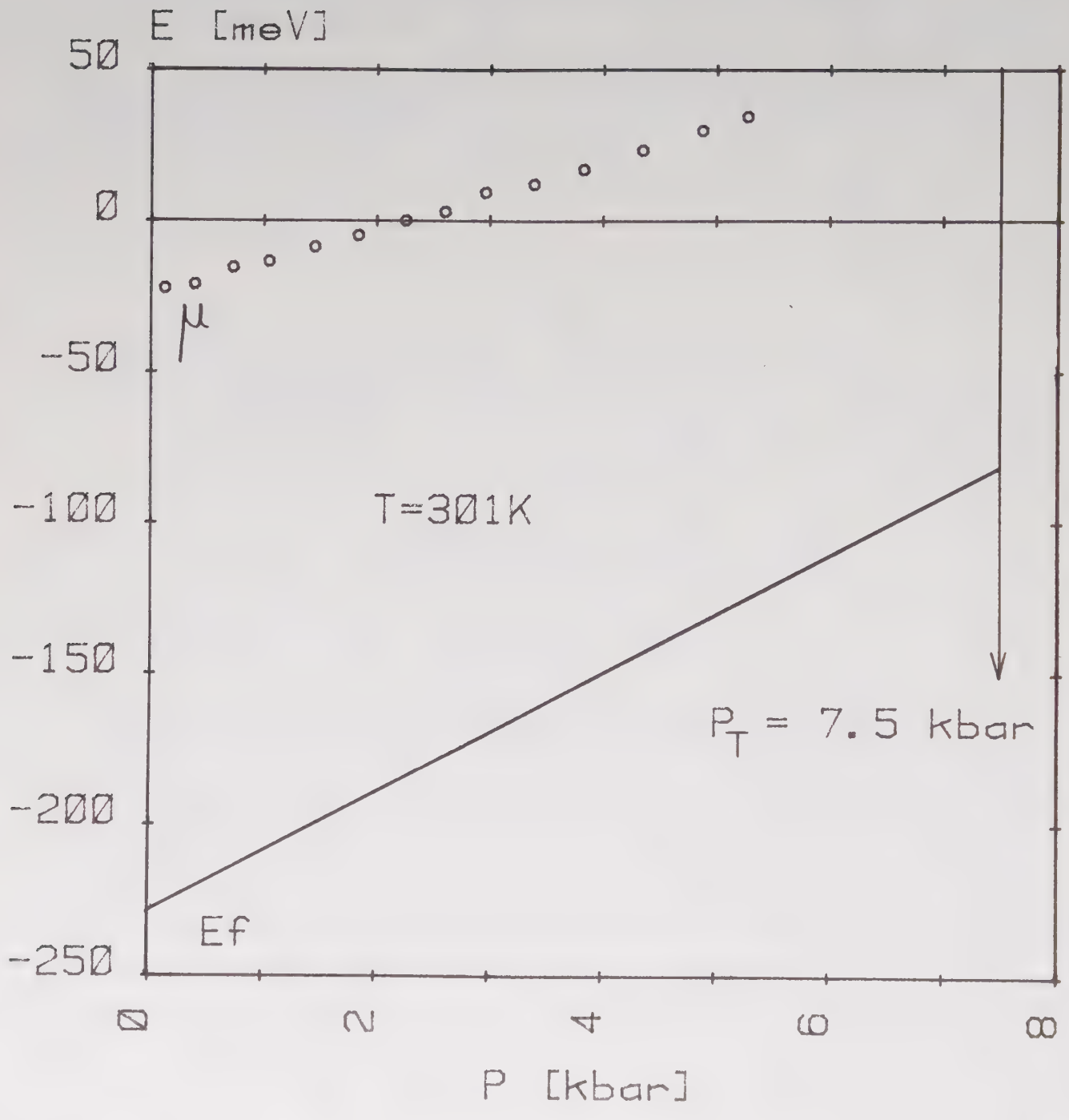


figure 3.32 : Variations avec la pression à 301 K du potentiel chimique μ , et du niveau 4f, ε_f, dans le modèle intrinsèque (le zéro d'énergie est le bas de la bande de conduction).

où les ω_i sont les fréquences de phonons avant la délocalisation d'un électron 4f et les ω'_i ces mêmes fréquences après délocalisation d'un électron 4f.

A l'excitation d'un électron 4f vers la bande de conduction est donc associée une augmentation globale des fréquences de vibration du réseau.

On peut noter que dans les composés de valence intermédiaire ($Sm_{0,75}Y_{0,25}S$) on observe au contraire, l'apparition de modes de vibrations longitudinaux plus faibles associés aux fluctuations de valence [73-75]

Il est intéressant de comparer également comment les structures énergétiques sont modifiées avec la pression à 77 K (figure 3.29-a) et à 300 K (figure 3.32), où nous avons pris le cas purement intrinsèque, le niveau donneur ne jouant plus un grand rôle à cette température :

- A la transition, ε_f est loin du bas de bande de conduction à 300 K ($\varepsilon_f \simeq -80$ meV) alors qu'à 77 K il est rentré dans la bande de conduction très tôt et qu'il est à $\simeq +70$ meV.

- La distance entre ε_f et μ rapportée à la même température est grande et est la même, $(\mu - \varepsilon_f)/kT \simeq 5$ à 6.

Donc, contrairement à ce qui est fait dans de nombreux modèles de la transition, ce n'est pas la distance entre le bas de bande de conduction et le niveau 4f qui est importante, mais plutôt la distance entre le niveau 4f et le niveau de Fermi.

3.3.3.2 Magnétorésistance et mobilité de Hall - caractère magnétique de ε_d

Sur la figure 3.33, nous avons représenté la mobilité de Hall μ_H et le coefficient de magnétorésistance négative, $\alpha = -(\rho(B) - \rho(o))/(\rho(o).B^2)$ de l'échantillon 1a2, qui ont été mesurés jusqu'à 9,2 kbar à 77 K (cf. figure 3.27). Comme on peut le voir les résultats obtenus précédemment pour $P \lesssim 6$ kbar sont confirmés et on constate que au delà de 4 kbar, alors que la magnétorésistance reste constante et très faible, $|\alpha| < 10^{-6}$, la mobilité de Hall décroit quasilinéairement jusqu'à une valeur proche de sa valeur à P = 1 bar. μ_H présente donc un maximum prononcé à $\simeq 4$ Kbar avec une variation maximale importante (d'un ordre de grandeur).

Une magnétorésistance négative qui décroit avec la température et qui est proportionnelle à B^2 est en général associée à un phénomène de diffusion par des moments magnétiques localisés désordonnés. Sa disparition avec la pression associée à une augmentation de la mobilité de Hall quand le niveau extrinsèque donneur ε_d rentre dans la bande de conduction montre que c'est ce niveau donneur qui en est responsable.

Cependant comme on peut le voir sur la figure 3.22, cette magnétorésistance est gigantesque et ne peut résulter de la seule modification des mécanismes de diffusion sous champ magnétique ; elle est donc probablement liée à une variation du nombre de porteurs sous champ magnétique.

Sur la figure 3.34, nous avons reporté les variations de la tension de Hall en fonction du champ magnétique dans SmS à 77 K et 1,2 kbar ;comme on peut le voir on observe sous champ une diminution de la constante de Hall correspondant à une augmentation du nombre de porteurs,compatible avec la magnétorésistance.

La magnétorésistance négative gigantesque observée est donc extrinsèque et résulte d'une diminution de l'énergie d'excitation des électrons du niveau donneur vers la bande de conduction.

Dans l'optique développée au chapitre 2 quant à l'origine possible de ces niveaux donneurs, nous allons développer un modèle trés simplifié qui soit susceptible d'expliquer semi-quantitativement cette magnétorésistance négative et ses variations avec le champ magnétique, la pression et la température.

Au chapitre 2 (§ 2.3.1.2), nous avions associé ces niveaux donneurs aux samariums interstitiels correspondant à l'écart à la stoechiométrie : plus généralement ils peuvent être considérés comme les niveaux $4f^6$ d'ions Sm^{2+}, voisins d'une imperfection cristalline et dont l'énergie serait différente de celle des ions Sm^{2+} du réseau. L'énergie d'excitation du niveau donneur, $-\varepsilon_d$, correspondrait alors à la délocalisation d'un électron $4f^6$ comme pour les niveaux $4f^6$ intrinsèques. Pour simplifier nous négligerons la levée de dégénérescence du niveau $^6H_{5/2}$ de Sm^{3+} par le champ cristallin ($\Delta_2 = 0$) et le 1° état excité de l'ion Sm^{2+}, $^7F_1$ (Δ_1 infini). On a alors :

$$\varepsilon_d = E\ (Sm^{2+},\ 4f^6,\ ^7F_o) - E\ (Sm^{3+},\ 4f^5 5d^1,\ ^6H_{5/2})$$
$$= E_0 - E_1$$

Le niveau $^6H_{5/2}$ de l'ion Sm^{3+} est 2J + 1 fois dégénéré (J = 5/2). Le champ magnétique va lever la dégénérescence de ce niveau,ce qui se traduit par une diminution moyenne de l'énergie d'excitation de l'électron $4f^6$ et donc par une magnétorésistance négative. Plus précisément on a (c.f. annexe 1) :

$$n_d = N_d / \ (1 + (Z_1/Z_0) \exp(-\mu/kT)\ )$$

où Z_1 et Z_0 sont les fonctions de partition des ions Sm^{2+} et Sm^{3+}, soit :

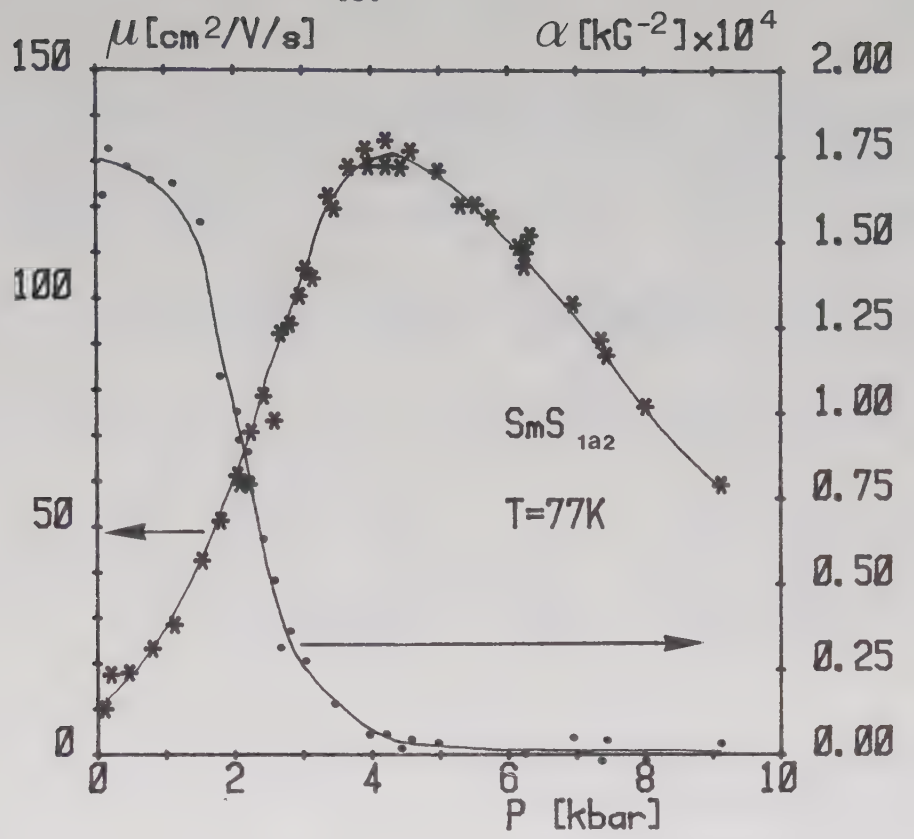


figure 3.33 : μ_H et $\alpha = -(\rho(B) - \rho(o))/\rho(o)/B^2$ en fonction de P, pour SmS à 77 K (échantillon 1a2) :
- . - α , - * - μ_H

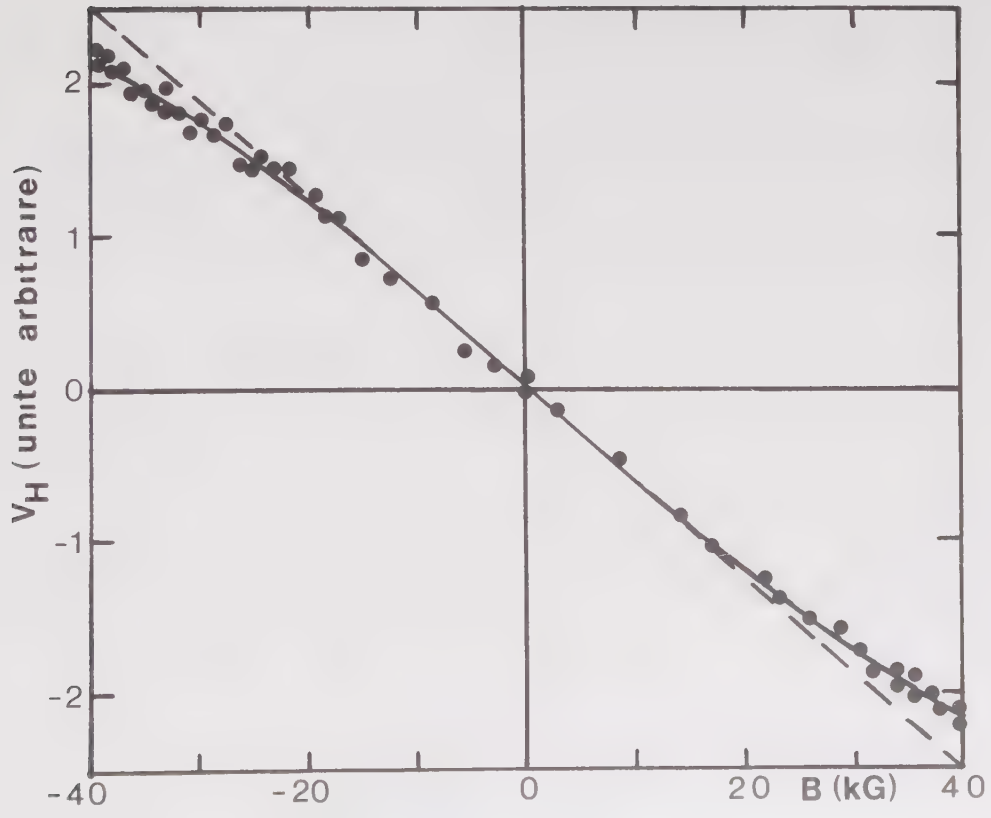


figure 3.34 : Tension de Hall en fonction du champ magnétique dans SmS à 77 K et 1,2 kbar.

- en l'absence de champ magnétique :

$$Z_0 = \exp - \beta E_0$$

$$Z_1 = (2J+1) \exp - \beta E_1 \qquad \text{avec } J = 5/2$$

- et sous champ magnétique :

$$Z_0 = \exp - \beta E_0$$

$$Z_1 = \sum_{J_z = -J}^{J} \exp \left(- \beta \left[g \cdot \mu_B \cdot J_z \cdot B + E_1 \right]\right)$$

où g est le facteur de Landé de l'ion Sm^{3+} dans l'état $^6H_{5/2}$, μ_B le magnéton de Bohr et B le champ magnétique.

- Soit

$$n_d(0) = N_d/(1 + (2J+1) \exp \left[(\varepsilon_d - \mu)/kT \right])$$

et

$$n_d(B) = \frac{N_d}{1 + \dfrac{\operatorname{sh}\left[(2J+1)x/2\right]}{\operatorname{sh}(x/2)} \exp\left[(\varepsilon_d - \mu(B))/kT\right]}$$

avec $x = \beta . g . \mu_B . B = g \cdot \mu_B \cdot B/kT$

Dans un modèle purement extrinsèque, où on néglige les niveaux $4f^6$ intrinsèques le nombre d'électrons de conduction est :

$$n(B) \simeq N_d - n_d(B) \qquad \text{et} \qquad \rho(B) = \left[e \cdot \mu_H \cdot n(B) \right]^{-1}$$

Soit en négligeant les variations de μ_H avec B, un coefficient de magnétorésistance négative à bas champ :

$$\alpha = - \left[\rho(B) - \rho(0) \right] / \left[\rho(0) . B^2 \right] = - \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2\rho/dB^2 \ (B=0)}{\rho(B=0)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 n/dB^2 (B=0)}{n(B=0)}$$

On obtient ainsi après calcul :

$$\alpha = \frac{\left[(2J+1)^2 - 1 \right] g^2 \mu_B^2}{48 (kT)^2} \left[1 + (2J+1) \exp \beta(\varepsilon_d - \mu) \right]^{-1} \qquad (1)$$

où μ est le potentiel chimique à champ nul.

Pour établir l'expression théorique de $\rho(B)/\rho(0)$, valable pour tout champ, nous supposerons que l'on reste dans des conditions de semiconducteur non dégénéré, avec donc (c.f. chapitre 2) :

$$n \simeq 3\, N_c\, e^{\mu/kT} \quad \text{avec } N_c = \frac{1}{4}\left(\frac{2m^* kT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

On obtient ainsi :

$$n(B) = \frac{\sqrt{4C\,\dfrac{sh(x/2)}{sh\left[(2J+1)x/2\right]} + 1} - 1}{\dfrac{C}{N_d}\,\dfrac{2\,sh\,(x/2)}{sh\left[(2J+1)x/2\right]}}$$

avec $x = g \cdot \mu_B \cdot B/kT$ et $C = \dfrac{N_d}{N_c}\, e^{-\varepsilon_d/kT}$.

Soit :

$$\rho(B)/\rho(0) = \frac{n(0)}{n(B)} = \frac{(2J+1)sh(x/2)}{sh\left[(2J+1)x/2\right]} \cdot \frac{\sqrt{4C/(2J+1) + 1} - 1}{\sqrt{4C\dfrac{sh(x/2)}{sh\left[(2J+1)x/2\right]} + 1} - 1} \qquad (2)$$

En utilisant les formules (1) et (2) nous avons essayé d'ajuster respectivement les courbes $\alpha(P)$ des figures 3.21 et 3.33 et les courbes $\rho(B)/\rho(0)$ de la figure 3.22, en utilisant pour ε_d, $d\varepsilon_d/dP$ et N_d les valeurs précédemment obtenues.

Les résultats sont présentés dans l'annexe 3 et sur les figures 3.35-a et -b pour la courbe $\alpha(P)$ à 74 K (échantillon 0a1) et $\rho(B)/\rho(o)$ à 77 K (échantillon 0a4).

Il n'a pas été possible d'ajuster les courbes expérimentales avec la valeur de g correspondant à l'ion Sm^{3+}, $^6H_{5/2}$, g = 0,285. Mais nous avons obtenu de bons ajustements avec $g = 15 \pm 3$, avec cependant des valeurs de g plus grandes dans l'ensemble pour les courbes $\rho(B)/\rho(0)$ à champ élevé ($g \simeq 16$) que pour les courbes $\alpha(P)$ à champ faible ($g \simeq 12$).

Cette valeur élevée de g ($g \simeq 15$), nécessaire pour avoir un bon ajustement, ne peut s'expliquer que si le défaut fait intervenir non pas un ion samarium isolé mais des amas superparamagnétiques du type de ceux observés autour d'une impureté de substitution phosphore ou arsenic (c.f. chap.1). On peut alors avoir un J plus grand et donc un g plus faible.

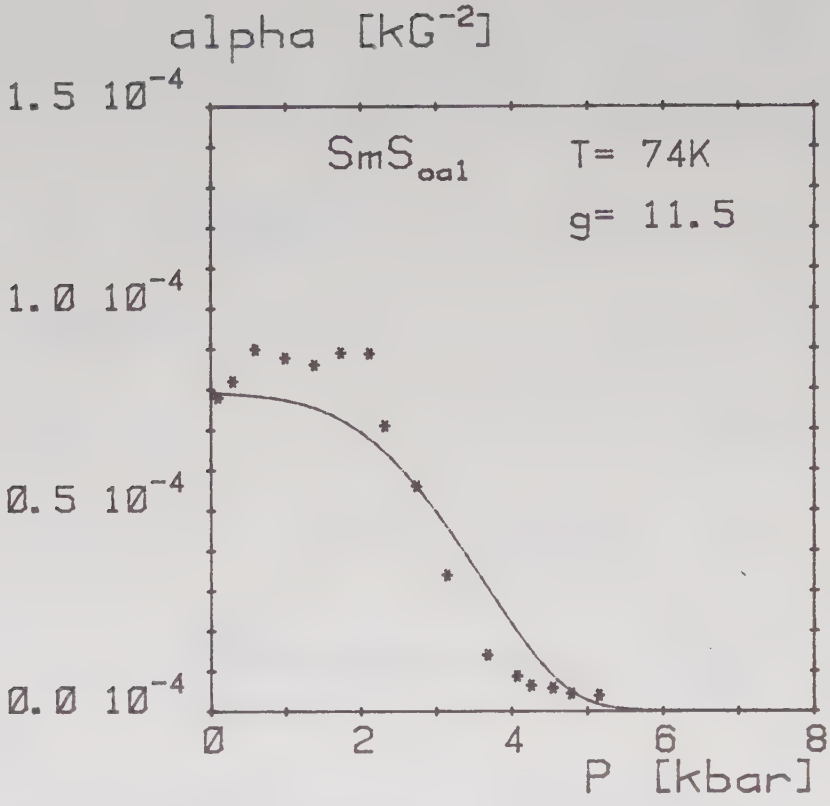


figure 3.35-a : Ajustement théorique du coefficient de magnétorésistance à 74K en fonction de la pression (échantillon Oa1).
- * - valeurs expérimentales, ——— : théorie.

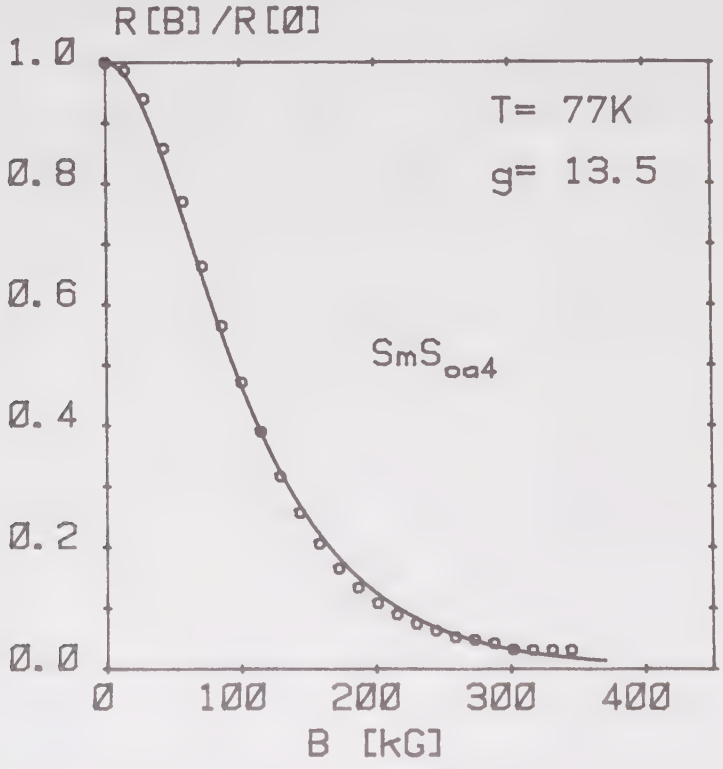


figure 3.35-b : Ajustement théorique des variations relatives de la résistivité, $\rho(B)/\rho(0)$, avec le champ magnétique à 77 K (échantillon Oa4). - O - Valeurs expérimentales, —— : théorie.

Dans un tel modèle l'augmentation initiale de la mobilité avec la pression et sa diminution à plus haute pression (figures 3.20 et 3.33) peut se comprendre qualitativement comme résultant de la compétition entre un écrantage croissant des défauts (n augmente avec P) et une augmentation du nombre de centres diffuseurs, ionisés, défauts ou niveaux 4f intrinsèques. Cet effet est beaucoup plus marqué à basse température où le nombre de porteurs est initialement faible.

3.3.4 Conclusion

L'analyse des propriétés de transport de SmS le plus stoechiométrique dans sa phase semiconductrice nous a conduit à postuler le caractère extrinsèque de ces propriétés pour les raisons suivantes :

-(i)- $d\varepsilon_f/dP$ ($\simeq$ 20 meV/kbar) dans le modèle intrinsèque est trop grand par rapport à l'estimation de sa valeur à partir de la différence de volume entre les cellules unité de $Sm^{2+}S^{2-}$ et $Sm^{3+}S^{2-}$ ($\Delta V \simeq 13$ meV/kbar) [129].

-(ii)- L'existence de la magnétorésistance négative gigantesque et ses variations avec la pression ne semblent pas compatibles avec un modèle intrinsèque (de même les variations de la mobilité avec la pression).

Le modèle que nous avons alors appliqué pour analyser quantitativement ces résultats est un modèle extrinsèque avec un niveau d'impureté ε_d, de densité de l'ordre de 10^{20} cm^{-3}. Ce niveau est probablement de type 4f et fait intervenir plusieurs ions Sm, en effet :

-(i)- sa densité est très élevée ($\simeq 10^{20}$ cm^{-3}).

-(ii)- Son coefficient de pression $d\varepsilon_d/dP$ ($\simeq$ 24 meV/kbar) indique une forte variation de volume.

-(iii)- Les variations de la magnétorésistance sont trop importantes pour correspondre à un seul niveau d'impureté 4f.

Dans le cadre de ce modèle nous avons obtenu pour ε_d, N_d, $d\varepsilon_d/dP$, ε_f, $d\varepsilon_f/dP$ et $d\varepsilon_f/dT$:

$N_d \simeq 10^{20}$ cm^{-3}

$\varepsilon_d \simeq -63$ meV à 77 K

$d\varepsilon_d/dP \simeq 24$ meV/kbar

$\varepsilon_f \simeq -100$ meV à 77 K

$d\varepsilon_f/dP \simeq 16$ meV/kbar

-1 meV/K $\lesssim d\varepsilon_f/dT \lesssim -0{,}65$ meV/K (200 K $< T <$ 300 K).

Ces variations de ε_f avec la température sont cohérentes avec ses variations avec la pression et résultent en partie d'un durcissement du spectre de phonons associé aux excitations $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + \bar{e}$ de conduction.

Il est apparu également que, à cause du niveau donneur la transition de phase (pour T <300 K) n'avait pas lieu d'un état semiconducteur vers un état de valence intermédiaire (métallique?), mais d'un état métallique vers un état de valence intermédiaire (métallique ?). En effet au delà de 4 kbar le niveau extrinsèque donneur est dans la bande de conduction et on observe une conductivité de type métallique ($\rho \simeq 1$ mΩcm à 50 K et 4 kbar) avec une résistivité qui augmente avec la température à nombre de porteurs constant mais faible $\simeq 10^{20}$ cm^{-3}. Au delà de 4 kbar ce niveau donneur localisé devient un niveau lié virtuel et est donc susceptible de donner à basse température des anomalies de résistivité électrique associées à la résonance du niveau au niveau de Fermi. Il serait intéressant de vérifier si la remontée de résistivité observée à basse température (T < 40 K) pour des pressions supérieures à 4 kbar (figure 3.18) est liée à un tel phénomène ou résulte simplement d'une diminution du nombre de porteurs associée à la relocalisation des électrons 4f intrinsèques quand T décroît.

Rappelons que bien que les niveaux ε_d et ε_f au delà d'une certaine pression (quand ils rentrent dans la bande de conduction) devraient être traités comme des niveaux liés virtuels de largeur non nulle, nous les avons traités comme des niveaux localisés pour les calculs de nombre de porteurs qui nous intéressent ici.

3.4 PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LA PHASE DE VALENCE INTERMEDIAIRE DE SmS (P > Pc)

3.4.1 Introduction

Dans ce paragraphe nous allons présenter sous forme de deux publications les résultats que nous avons obtenus dans la phase de valence intermédiaire de SmS.

1) Variations avec la température et la pression de l'effet Hall et de la résistivité électrique de SmS dans sa phase de valence intermédiaire. Publication au congrès de Santa Barbara (Janvier 1981) : "Valence fluctuations in solids".
2) Transition de l'état de valence intermédiaire vers un état métallique induite par la pression dans la phase effondrée de SmS. Publication : Solid State communications, Vol 40, p 517-520, (1981)

3.4.2 - Publications annexées

1) Variations avec la température et la pression de l'effet Hall et de la résistivité électrique de SmS dans sa phase de valence intermédiaire.

PRESSURE AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF HALL EFFECT AND ELECTRICAL RESISTIVITY IN THE COLLAPSED PHASE OF SmS

Marcin Konczykowski[+], Joseph Morillo[++], Jean-Pierre Senateur[+++]

[+]High Pressure Research Center Unipress, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland
[++]Section d'Etude des Solides Irradiés, C.E.N. BP 6, 92260 Fontenay-aux-Roses, France
[+++]ER 155, BP 46, 38402 St-Martin d'Hères, France

The resistivity ρ and the Hall coefficient R_H of the high pressure phase of SmS have been measured as a function of temperature T (3.5K < T < 300K) at several pressures from 4.4 kbar up to 17 kbar. An inversion of R_H sign was observed at about 15 K. R_H is positive below 15 K and increases exponentially with T^{-1} with an activation energy of 1.0 ± 0.1 meV. ρ increases with decreasing T but saturates at temperatures lower than 7 K for $P \leq 10$ kbar. The saturating value increases and occurs at lowering temperatures in going from 4.4 kbar up to 10 kbar, with even a maximum for the 4.4 kbar curve. At 17 kbar no saturation was observed down to 3.5 K, the residual resistivity being lower at 17 kbar than at 10 kbar.

La résistivité ρ et le coefficient de Hall R_H ont été mesurés en fonction de la température T (3,5 K < T < 300 K) et de la pression (4,4 kbar < P < 17 kbar) dans la phase de valence intermédiaire de SmS. Le signe de R_H change avec la température aux environs de 15 K. R_H est positif en dessous de 15K et croit exponentiellement avec 1/T avec une énergie d'activation de 1,0 ± 0,1 meV. La résistivité ρ augmente quand la température diminue mais se sature pour des températures inférieures à 7 K pour $P \leq 10$ kbar. La valeur à saturation augmente et apparait à plus faible température quand on va de 4.4 à 10 kbar, avec même un maximum de résistivité à 4.4 kbar. A 17 kbar on n'a pas observé de saturation de la résistivité jusqu'à 3,5 K et la résistivité résiduelle est plus faible qu'à 10 kbar.

1. INTRODUCTION

In the wide range of peculiar properties displayed by intermediate valence compounds (1), is the electrical resistivity increase at low temperature observed in SmS (2) in its collapsed phase, in SmB_6 (3) and in TmSe (4). This raises the question of a possible semiconducting behaviour at low temperature leading to an insulating ground state in these compounds with a forbidden gap Eg. This question was recently largely investigated theoretically (5) (6) (7), yielding contradictory results. For SmB_6 (8), $Sm_{1-x}B_6$ (9) and Tm_xSe at normal pressure and in a wide pressure range (10) extensive and clear experimental results have been obtained. In the case of SmS in its intermediate valence state under pressure, the only available data up to now are the resistivity versus temperature curves of Bader and coworkers (2) at 10 kbar and 20 kbar (see Figure 1). They observed an increase of the resistivity at low temperature, and the residual resistivity at 10 kbar was about twice its value at 20 kbar.

We present here the first wide systematic study of electrical resistivity and Hall coefficient of SmS in its collapsed phase between 3.5 K and 300 K in the pressure range from 4.4 kbar up to 17 kbar. Our resistivity measurements confirm what was first observed by Bader et al (2). However the low temperature resistivity increase is coupled with a change of Hall coefficient around 15 K. Moreover, a saturation is observed at the lowest temperatures and the residual resistivity goes through a maximum value in decreasing the pressure around 10 kbar.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The samples were nominally stoichiometric single crystals coming from the same ingot as those used in previous studies (11) (12) (13). The preparation method, the characterization of the samples and their purity have been described in a previous paper (11). The low temperature resistivity and Hall effect measurements were carried out on one sample referred as 2, in a copper-beryllium chamber with a clamped piston rod. The transmitting pressure medium was liquid kerozene The pressure was monitored by the advance of the piston at room temperature up to a certain pressure. The piston was then sealed and the chamber was introduced in a helium cryostat for the low temperature measurements. So, the sample was compressed in a quasi-hydrostatic way at room temperature. The transition was observed at 7.0 ± 0.5 kbar (insert in Figure 1). In cooling, the pressure loss was about 3 kbar and the residual pressure at low temperature was constant up to about 150 K depending on the initial pressure. The temperature of the chamber was measured by an insensitive magnetic field, carbon glass resistance in thermal contact with the chamber. The pressure was measured inside the chamber by a

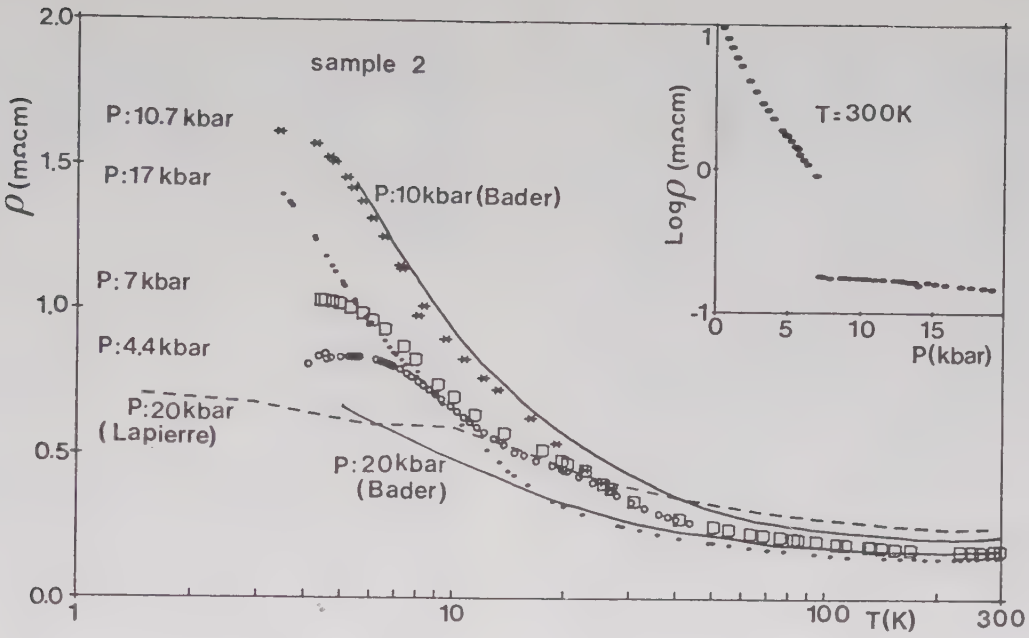


Figure 1 : Resistivity variations with temperature in a Log T scale for pressures from 4.4 kbar up to 20 kbar. Full line results of Bader et al (2). Dashedline results of Lapierre et al (16).

calibrated InSb resistive sensor (14) which gives an accuracy of ± 0.1 kbar. Magnetic field up to 18 kG was generated by a superconducting coil. We must emphasize that even at 4.4 kbar we are still in the intermediate valence phase of SmS due to the hysteresis of the first order transition (15). In the high temperature region, due to the uncontrolled variation of pressure with temperature in this clamped chamber, we made another series of measurements up to 10 kbar in a low temperature measuring chamber coupled with a UNIPRESS G.C.A. gas compressor. The pressure transmitting medium was helium gas which enabled us to make resistivity-temperature measurements at constant hydrostatic pressure with a 100 bar precision on the pressure. The measured sample is referred as 1 and has been used in a previous experiment (sample 1 in ref. (11)).

3. RESULTS

3.1. Electrical resistivity

Figure 1 shows the variations of the resistivity with temperature in a log T scale. We have included also the curves of Bader et al (2) together with the curve obtained at 20 kbar by Lapierre et al (16). The resistivity increases rapidly below 40 K for every pressure . The more striking points are the following:
i) The residual resistivity at 4 K increases from $\approx 0.85\ 10^{-3}$ Ωcm at 4.4 kbar up to $1.6\ 10^{-3}$ Ωcm at 10.7 kbar, reaching a maximum value around 10 kbar. Then it decreases for higher P values being $0.7\ 10^{-3}$ Ωcm at 20 kbar (see also for this high pressure region the results of Lapierre et al (16)).
ii) In the low pressure region ($P \leq 10.7$ kbar) a saturation of the resistivity is observed at temperatures lower than 7 K with even a maximum around 5 K for P = 4.4 kbar. We must emphasize that the electrical resistivity rise at low temperature does not depend on the origin of the sample (the three resistivity studies quoted here, Bader et al (2), Lapierre et al (10) and our study are on samples from different sources).
A comparison of the low and high temperature resistivities for $P \leq 10.7$ kbar is shown in figure 2 indicating that :
i) The resistivity goes through a minimum at about 200 K.
ii) As the pressure increases the low temperature resistivity increases and the high temperature resistivity decreases.
This second point indicates that the resistivity curves cross in an intermediate temperature region.

3.2 Hall coefficient

The Hall coefficient R_H at 10.7 and 17 kbar (see Figure 3) is negative and quasi constant between 30 and 15 K : $R_H = -1.2\ 10^{-3} cm^3/cb$ at 10.7 kbar and $R_H = -1.8\ 10^{-3} cm^3/cb$ at 17 kbar. Below 15 K it becomes positive and increases very steeply up to $8.3\ 10^{-2} cm^3/cb$ at 10.7 kbar and $3.4\ 10^{-2} cm^3/cb$ at 17 kbar at 4 K. As for the resistivity, R_H tends to saturate below 4 K at 10.7 kbar. This rapid increase of R_H for

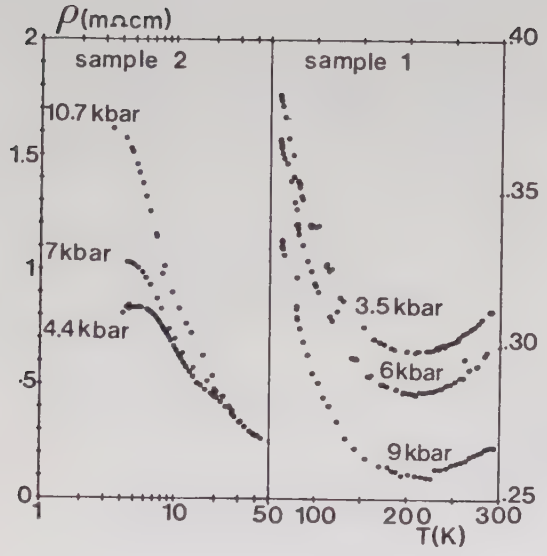


Figure 2 : Comparison of the high and low temperature resistivities for P ≤ 10.7 kbar.

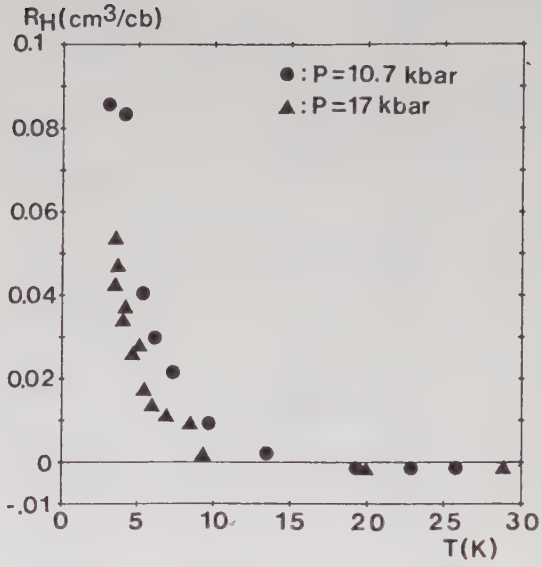


Figure 3 : Hall coefficient R_H versus temperature T at 10.7 kbar and 17 kbar.

T < 10 K fits almost linearly in a Log R_H versus 1/T plot as shown in figure 4. It gives an activation energy Eg of 1.0 ± 0.1 meV at 10.7 kbar and 0.9 ± 0.1 meV at 17 kbar. The deduced Hall mobility $\mu_H = R_H/\rho$ (Figure 4) increases also almost exponentially with 1/T with an activation energy of 0.8 ± 0.1 meV at 10.7 kbar and 0.65 meV at 17 kbar.

4. DISCUSSION

In the frame of this short communication, our aim is not to make an extensive discussion of the observed transport properties. We shall first compare our results to what was obtained on TmSe under pressure (10), SmB_6 (8), and to the transport properties in the semiconducting phase of SmS which we investigated in a previous study (11).Then we shall compare them to the theoretical models developed for the description of the low temperature properties of intermediate valence compounds and discuss their adequateness.

4.1. Comparison with TmSe, SmB_6 and the semiconducting phase of SmS.

4.1.1. Comparison with TmSe under pressure.

The resistivity variations with temperature and pressure are quite similar between TmSe in its paramagnetic phase (T > TN) and SmS in its collapsed phase, qualitatively as well as quantitatively :

i) The room temperature resistivity is of the order of 200 μΩcm and decreases with increasing pressure.

ii) The low temperature resistivity is about 1500 μΩcm, increases with pressure, passes through a maximum value around 10 kbar and then decreases. As a consequence, the curves cut one another in an intermediate temperature region (15 < T < 25K for TmSe and 20 < T < 65K for SmS).

iii) R_H is negative in the high temperature region with a value of the order of 10^{-3} cm^3/cb.

In the lowest temperatures the comparison becomes difficult due to the antiferromagnetic order in TmSe which gives an enhanced resistivity below TN. However, qualitatively, if the

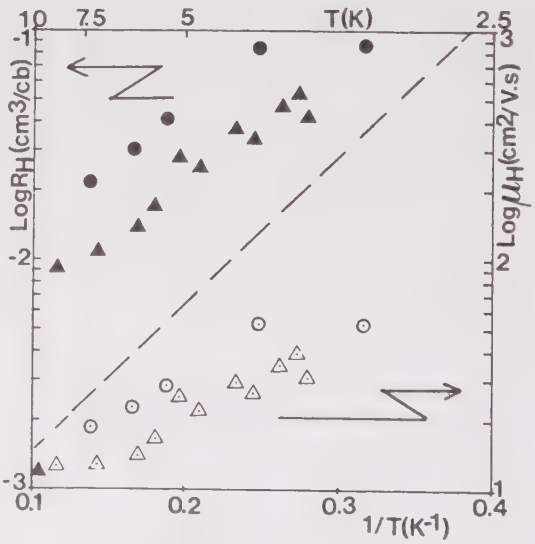


Figure 4 : Logarithm of the Hall coefficient R_H and Hall mobility μ_H versus inverse temperature (2.5 < T < 10 K) at 10.7 kbar and 17 kbar. Circles : 10.7 kbar, triangles : 17kbar.

pressure variations are much more related to a change in the intermediate valence (I.V.) state than to the antiferromagnetic state as it is probable (the variations of TN with pressure being a consequence of the change of I.V. state), then TmSe and SmS must have very similar properties which is the case (see reference (10) for TmSe under pressure and reference (16) for SmS).

4.1.2. Comparison with SmB_6.

Even if the crystal structures are different between SmB_6 and SmS, it is interesting to compare the results since there is no magnetic order at low temperature in SmB_6 as well as in SmS (No anomaly has been observed in the specific heat of SmS (2) and we find a magnetic field insensitive resistivity up to 18 kG in SmS in the explored region). In both cases (even with different orders of magnitude and different signs for R_H) the resistivity increases at low temperature with a change of sign in Hall coefficient. An activation energy ($E_A \simeq 1$ to 3 meV) could be defined between 4 and 15 K (see ref (7) and (8) for SmB_6). In TmSe, taking into account the explicit magnetic character of the transition, Ribault et al (10) have been able to define also an activation energy which is maximum when the I.V. character is strong enough.

4.1.3. Comparison with semiconducting SmS.

The observed tendency to a saturation at the lowest temperatures which is observed in I.V. SmS for $P \leq 10.7$ kbar (and which was also visible in TmSe (10) and SmB_6 (9)) can equally be attributed to impurity band conduction. The high electronic specific heat at low temperature is then related to this impurity band as emphasized by Mott (17). Indeed, in our study of the semiconducting phase of SmS (11) we emphasized the probable extrinsic character of transport properties : The density of impurities or stoichiometry defects was estimated to be around $1.8\ 10^{20}\ cm^{-3}$ which is just the value we can deduce from the saturation of R_H at low temperature for P = 10.7 kbar. The Hall mobility which was independent of temperature in the extrinsic region of semiconducting SmS ($P < 4$ kbar) and of the order of 10 $cm^2/V.s$, was found to increase with decreasing temperature from 10 to 40 $cm^2/V.s$ in the quasi intrinsic region ($P > 4$ kbar up to the transition) which is just what we observe here. This was also coupled with a disappearance of the very high and negative magnetoresistance which was observed for low pressure values.
The Hall coefficient and resistivity increases with decreasing temperature in I.V. SmS are then probably intrinsic, and the saturation is due to extrinsic phenomena.

4.2. Comparison with theoretical models.

Experimentally the existence of a gap Eg at low temperature in TmSe and SmB_6 seems well established but was questionable in the case of SmS up to now due to the lack of experimental results. However our results, together with those of Lapierre et al (16) and their similarity to what was observed on TmSe and SmB_6 seems to indicate that in the I.V. phase of SmS there is also a gap at low temperature.
From a theoretical point of view, the origin of this gap is usually attributed to the hybridization between the d conduction states and the localized f states (17) (5) (6) (7) which is at the origin of the intermediate valence state. However Martin and Allen (8) (9) and Stevens (5) stated that the opening of a gap by hybridization which is possible in SmB_6 was impossible in rocksalt structures (TmSe and I.V. SmS). For TmSe the gap was then explained by the antiferromagnetic ordering at low temperature (ref. (4) (10) and references therein) through a symmetry breaking. In the case of SmS as far as there is no indication of magnetic ordering at low temperature as was discussed above, the explanation used for TmSe is inapplicable. Moreover the Kondo lattice model which was developed to explain the opening of the gap (4) leads to a contradiction with experiments as emphasized by Ribault et al (10) since the gap disappears when the validity of the model is fulfilled (high pressure region in TmSe). This model was also criticized by Mott (17).
In the model developed by Brandow (6) a gap is found but the Fermi level E_F lies below the gap. However his predictions of decreasing mobility with decreasing temperature are in complete disagreement with our experimental data which makes the model very questionable.

5. CONCLUSION

Throughout this paper, experimental arguments have been given for the existence of a gap at low temperature in the I.V. phase of SmS. Moreover it seems also probable that this gap has the same origin in SmS as well as in SmB_6 and TmSe (i.e. the d-f hybridization). However since the experimental results are in disagreement with the theoretical studies, the question remains still open. More refined theoretical models must be developped in order to account for experimental results as well as new measurements in the very low temperature region to see if the resistivity really saturates due to impurities or stoichiometry defects or goes to zero. Nevertheless, the Hall coefficient variations seem to be very difficult to explain out of a semiconductor model.

Acknowledgments : We wish to thank Dr. C.H. de Novion and Dr. J. Flouquet for many usefull discussions.

REFERENCES :

(1) Valence Instabilities and related Narrow Band Phenomena (R.D. Parks editor), (Plenum Press, New York and London 1977). Physics of Metallic Rare-Earths (Journal de Physique, C 5 (1979)).

(2) S.D. Bader, N.E. Phillips, D.B. McWhan, Physical Review B, 7, 10, 4886 (1973).

(3) A. Menth, E. Buehler, T.H. Geballe, Phys. Rev. lett. 22, 295 (1969).

(4) P. Haen, F. Lapierre, J. M. Mignot, R. Tournier, F. Holtzberg, Phys. Rev. lett. 43, 304 (1979).

(5) K. W. H. Stevens, J. Phys. C : Solid State Phys., 13, L 539 (1980).

(6) B.H. Brandow, Intern. Journ. of Quant. Chem : Quant. Chem. Symp. 13, 423 (1979).

(7) R.M. Martin and J.W. Allen, J. Appl. Phys. 50, 7561 (1979).

(8) J.W. Allen and R.M. Martin, J. Appl. Phys. 49, 2078 (1978).
J.W. Allen, B. Batlogg, P. Wachter, Phys. Rev. B, 20, 4807 (1979).

(9) T. Kasuya, K. Kojima, M. Kasaya, p.137 in valence Instabilities and related Narrow Band Phenomena (see ref 1).

(10) M. Ribault, J. Flouquet, P. Haen, F. Lapierre J.M. Mignot, F. Holtzberg, Phys. Rev. lett., 45, 15, 1295 (1980).

(11) J. Morillo, M. Konczykowski, J.P. Senateur, Sol. State Com., 35, 931 (1980).

(12) O. Peña, R. Tournier, J.P. Senateur, R. Fruchart, Intern. Conf. on Magn., Munich, Sept 1979, Journal of Magn. and Mag. Mat. To be published.

(13) G. Krill, J.P. Senateur, A. Amadou, J. Phys. F : Metal Phys., 10, 1889 (1980).

(14) M. Konczykowski, M. Baj, E. Szafarkiewicz, L. Konczewicz, S. Porowski, High Press. and Low Temp. Phys., eds. C.W. Chu and J.A. Woolan (New York and London : Plenum Press) p. 523 (1978).

(15) The (P,T) phase diagram of SmS has been investigated between 400 K and 60 K, J. Morillo, M. Konczykowski and J.P. Senateur to be published.

(16) F. Lapierre et al, This same conference.

(17) N.F. Mott, Phil. Mag. 30, 403 (1974).
N.F. Mott, International Meeting on Magnetic Semiconductors (Journal de Physique, C 5-51 (1980).

2) Transition de l'état de valence intermédiaire vers un état métallique induite par la pression dans la phase effondrée de SmS.

Pressure Induced Transition From Intermediate Valence To Metallic Behaviour In Collapsed SmS

M. Konczykowski*, J. Morillo**, J. P. Senateur***

* High Pressure Research Center Unipress, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland
**Section d'Etude des Solides Irradiés, C. E. N. BP 6, 92260 Fontenay-aux-Roses, France
*** C N R S, E R 155, BP 46, 38402 S^{t} Martin d' Hères, France

Received 27 July 1981 by E.F. Bertaut

The resistivity ρ and Hall coefficient R_h of nominally stoichiometric pressure collapsed SmS single crystals were measured as a function of temperature T (1.5 K< T < 300 K) at several pressures P from 4 to 22 kbar. With increasing pressure we observed a change in the ρ (T) and R_h (T) variations from an intermediate valence behaviour (P < 20 kbar) to a metallic behaviour with Kondo like scattering (P > 20 kbar).

La résistivité ρ et le coefficient de Hall R_h de monocristaux de SmS ont été mesurés en fonction de la température T (1.5 K < T < 300 K) à différentes pressions de 4 à 22 kbar dans la phase de valence intermédiaire. On observe avec la pression un changement dans les variations de ρ et R_h avec T d'un comportement de valence intermédiaire (P < 20 kbar) à un comportement métallique avec une diffusion de type Kondo (P > 20 kbar).

Introduction

A pressure induced first order transition from a semiconducting to an intermediate valence (I V) state is known to occur in SmS[1]. In this I V state only weak paramagnetism of the Sm^{3+} ion is observed, which implies total quenching of the Sm^{3+} ion magnetic moment[2,3]. Early resistivity measurements have shown that at low temperature a resistivity increase occurs[4] similar to that observed in I V SmB_6[5]. More recently we have shown that this ρ increase was coupled with a positive R_h increase[6] and F. Lapierre et al. have found that above 20 kbar there was a spectacular resistivity drop[7]. We present here systematic resistivity and Hall coefficient measurements on several SmS single crystals of nominally stoichiometric composition, together with crude analysis of these results.

Experimental Procedure

The SmS_3 single crystals were parallelepipeds of 1 to 2 mm^3 volume, cleaved in the same ingots as in our previous studies[6,8,9,10]. Indium soldered contacts were made on the faces of the samples for the electrical measurements. The form factor error resulting from the dimensions of these contacts did not exceed 20 %. Additional error could result from uncontrolled cleavage at the first order transition. So the quantitative comparison of the results from different samples was difficult and obliged us to renormalize our R_h values from ref. 6 presented in the insert of fig. 4. The electrical resistivity and Hall coefficient were measured by the standard D C method. The 30 kG magnetic field for the R_h measurements was provided by a supraconducting coil. A nonmagnetic NiCrAl clamp with kerozene as pressure transmitting medium was used. An initial pressure, up to 25 kbar, was applied at room temperature. The clamp was then mounted in the cryostat and slowly cooled down. The pressure was measured in the whole temperature range by means of an InSb calibrated resistor[11]. The pressure loss on cooling was about 2 to 3 kbar. At temperatures below 100 K the pressure was constant within + or - 300 bar.

Experimental Results

In our samples the phase transition from the semiconducting to the I V phase occurred at 7.5 + or - 0.2 kbar at room temperature. Due to the hysteresis of the reverse transition, the existence of the I V phase extends down to 4.4 kbar at all temperatures below 300 K[12]. So we could perform ρ and R_h measurements starting from 4.4 kbar.

In the I V phase ρ decreases linearly with P at room temperature at a rate $(1/\rho_{10})(d\rho/dP)$ = 1.65 % / kbar where $\rho_{10} = \rho(10\ \text{kbar}) = 205\ \mu\Omega\text{cm}$.

Resistivity Results.

The variations of the resistivity with temperature of two different samples are presented in fig. 1, 2 and 3. In the low pressure range, P < or = 17 kbar, the increase of ρ with decreasing T is observed. However a pronounced maximum ρ_M occurs at $T = T_M$. ρ_M increases with pressure whereas T_M

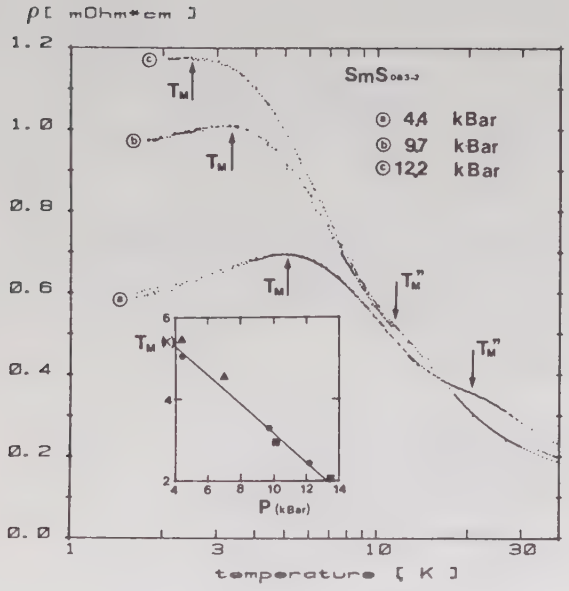


Figure 1 : ρ vs T in a logT scale for sample oa3-2 at 4.4 kbar, 9.7 kbar, 12.2 kbar. Insert : - circles SmS oa3-2, - squares SmS 135-1, -triangles SmS 2 of ref. 6.

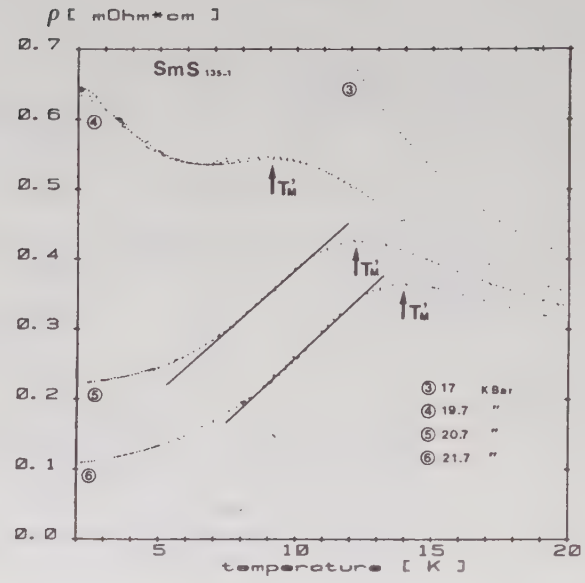


Figure 3 : ρ vs T for sample 135-1 in the low temperature region (T< 20 K) and high pressure region.

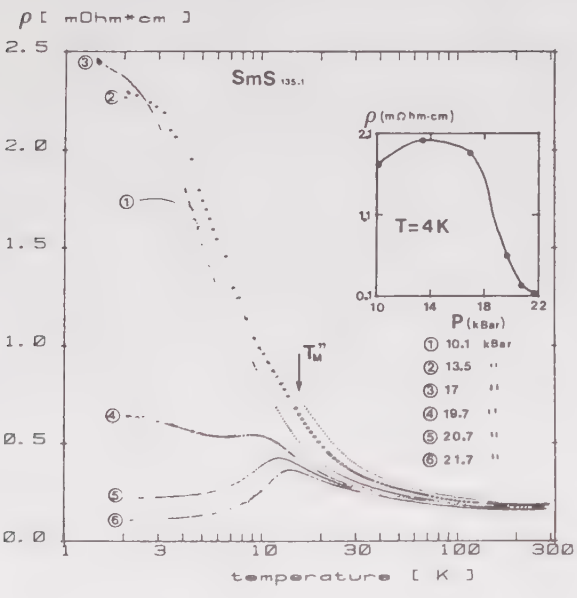


Figure 2 : ρ vs T in a log T scale for sample 135-1 at 10.1, 13.5, 17, 19.7, 20.7, 21.7 kbar. Insert: 4 K resistivity vs pressure.

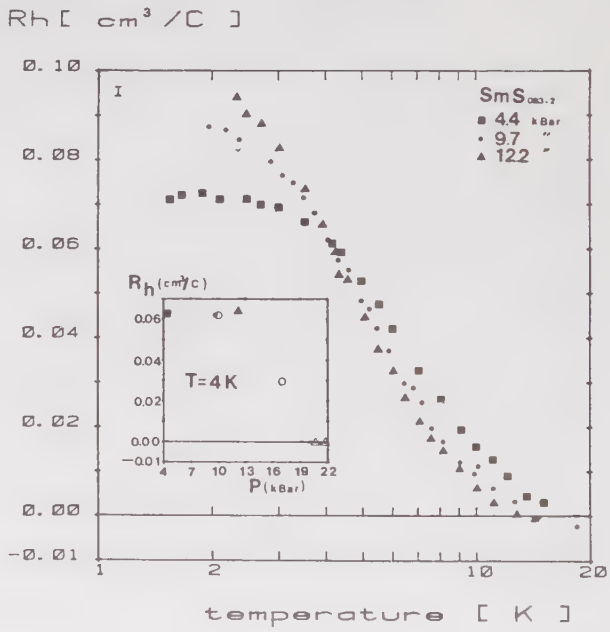


Figure 4 : R_H vs T in a logT scale for sample oa3-2. Same pressures as in fig. 1. The error bar is indicated in the upper left corner. Insert : R_H at 4 K vs P : - full circle, square and triangle : sample oa3-2. - open circles sample 2 form ref. 6. - open triangles : sample 135-1.

decreases linearly with pressure (insert fig. 1) . Moreover a slight bump is observed on the ρ vs logT curves at a T_M'' value higher than T_M and T_M'' decreases at a similar rate as T_M.

As in ref. 7, at and above 19.7 kbar a new maximum ρ_M' appears at a T_M' value higher than T_M. Contrary to ρ_M and T_M, ρ_M' decreases with increasing pressure whereas T_M' increases.

Above 19.7 kbar the low temperature increase, leading to T_M disappears and the resistivity sharply decreases as shown in the insert of fig. 2 in which we have reported the 4 K resistivity as a function of pressure. The low temperature resistivity decrease

below T_M' starts linearly with a slope $A = d\rho / dT = 34.6\ \mu\Omega$ cm / K and then flattens out.

Hall Coefficient R_h:

The R_h and $\mu_h = R_h / \rho$ vs T dependences of fig 1 sample are shown in fig. 4 and 5 for the same pressures as in fig. 1. Up to 17 kbar (see also ref. 6) we observed an inversion of the R_h sign from a constant negative value ($\simeq 2 \times 10^{-3}$ cm^3 / C) at temperatures above $\simeq$ 15 K to a positive value at lower temperatures. The inversion temperature decreases with pressure and the positive R_h value increases sharply with decreasing T. The R_h vs T variations do not follow any simple activation law in the temperature range from 1.5 K to 15 K; we plotted the R_h and μ_h vs T variations in a logT scale to facilitate the comparison with ρ vs logT curves of fig. 1. Below 4 K a saturation of R_h is observed. This saturation is complete at 4.4 kbar and less pronounced at higher pressures. In this same temperature range (1.5 to 15 K) the Hall mobility μ_h increases as temperature decreases with much less pronounced saturation than R_h below 4 K.

At 4 K the Hall coefficient R_h is almost pressure independent up to 12 kbar. At higher pressures R_h decreases rapidly and above 20 kbar becomes negative with an absolute value of $\simeq$ 4 + or - 2 10^{-4} cm^3 / C (insert fig. 4).

At 20.7 kbar, within the error limit (10^{-4} cm^3 / C) R_h is negative and temperature independent.

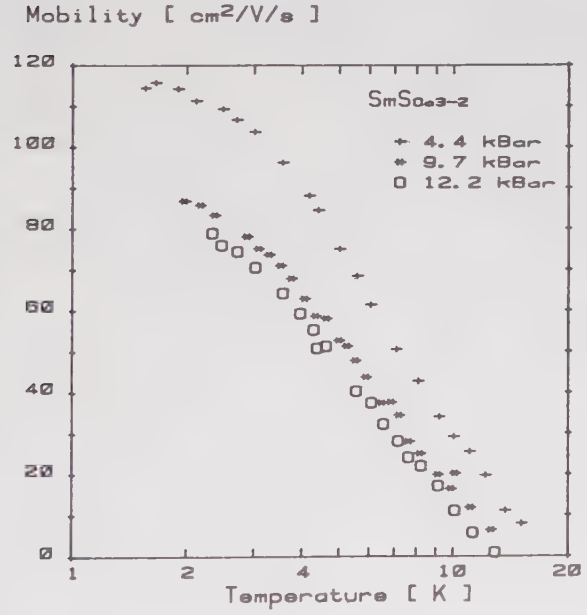


Figure 5 : Hall mobility μ_h vs T in a logT scale for sample oa3-2, same pressures as in fig. 1.

Below 30 K and in the whole pressure range the magnetoresistance coefficient $(\rho(B) - \rho(0)) / (\rho(0).B^2)$ was less than 10^{-5} kG^{-2}.

Discussion

Over almost all the investigated pressure range we have observed a resistivity maximum on the ρ vs T curves. However the simultaneous measurements of R_h indicate clearly that the origins of this resistivity increase and appearance of a maximum are different in the low (P< 20 kbar) and high (P> 20 kbar) pressure range. The interpretation of the Hall coefficient measurements in intermediate valence systems is far from being clear. So we consider this measurement as a qualitative information on the electronic transport processes in collapsed SmS.

Low Pressure range (P< 20 kbar).

At pressures below 20 kbar the low temperature resistivity increase is coupled with a positive R_h increase. So we suppose that this resistivity rise is due to the decrease of the carrier concentration of the hole type. Moreover this resistivity rise is attenuated by the mobility increase which can originate both from the scattering amplitude or effective mass decrease.

The saturation of R_h in the very low temperature region (T< 4 K for P= 4.4 kbar) is apparently of extrinsic character:

-i- The saturating value $1/eR_h$ is 6 to 9 10^{19} cm^{-3} and corresponds roughly to the impurity center concentration observed in the semiconducting phase of SmS measured on the same samples[8,9].

-ii- In nonstoichiometric SmB_6 a similar Sm vacancy concentration dependent saturation was observed[13].

The mobility increase in the temperature range where R_h saturates leads to the appearance of the resistivity maximum at T_M.

A similar resistivity and R_h increase with sign inversion was observed in SmB_6[14,15]. Since it is now recognized to originate from a f-d hybridization gap opening[14,15,16] we think that such a gap appears also in SmS even if some of the present theoretical investigations reject such a possibility in SmS[14,15,16]. It implies that the Fermi level lies inside the f-d hybridization gap in the 4f density of state bump and that the fundamental ground state in I.V SmS is an insulator one as in SmB_6 and in TmSe[17].

High pressure range (P> 20 kbar).

At pressures above 20 kbar R_h is always negative and temperature independent within the error limit (10^{-4} cm^3/C). Its value corresponds to an electron concentration of about 2 10^{22} cm^{-3}. The ground state is clearly metallic and the electron concentration suggests that the Sm ions are in, or very near from the 3 + state (J= 5/2). However there is no indication of any magnetic ordering:

-i- The magnetoresistance is very low.

-ii- No anomaly in the ρ vs T curves can be detected.

-iii- There is no critical change in the magnetic susceptibility up to 24 kbar[3].

These three points together with the slow ρ(T) increase at very low temperature, followed by a li-

near increase (A T) below T'_M and then by a quasilogarithmic decrease above T'_M suggest that we still have a strong Kondo like coupling between the magnetic Sm 3+ ions and the conduction electrons resulting in a total quenching of the magnetic moment of the Sm3+ ions like in $CeAl_3$ [18,19].

The mobility increase with decreasing T below T''_M in the low pressure region together with the quasilogarithmic decrease of the resistivity with T at higher temperatures with a constant large negative R_h value ($\simeq 2\ 10^{-3}$ cm^3/C) suggest that the scattering mechanism is very similar in both pressure range. However T''_M cannot be regarded as equivalent to T'_M since the modification of the Hall coefficient rends any determination of the maximum scattering amplitude hazardous.

The drastic change in ρ and R_h behaviour occuring at about 20 kbar results from the change of the Fermi energy position with respect to 4f levels with pressure.

At low pressures the Fermi energy Ef lies within the 4f density of state bump : the f-d hybridization gap opening and related phenomena dominate the ρ and R_h behaviour.

With increasing pressure Ef moves down and above 20 kbar is out of the 4f density of state bump : the Kondo like coupling of the Sm3+ ions with the conduction electrons is the leading factor in this pressure range.

A direct determination of the 3 + to 2 + valence ratio of Sm ions would be very interesting to check if the 3 + state is really reached at 20 kbar.

We wish to thank Dr. C. H. de Novion and Dr. J. Flouquet for many usefull discussions.

1. A. Jayaraman, V. Nayaranamurti, E. Bucher and R. G. Maines, Phys. Rev. Lett., 25, 1430 (1970).
2. M. B. Maple, D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett., 27, 511 (1971).
3. R. Keller, G. Guntherodt; W. P. Holzapfel, M. Dietrich and F. Holtzberg, Solid State Com., 29, 753 (1979).
4. S. D. Bader, N. E. Phillips, D. B. McWhan, Phys. Rev. B, 7, 4886 (1973).
5. A. Menth, E. Buehler, T. H. Geballe, Phys. Rev. Lett., 22, 295 (1969).
6. M. Konczykowski, J. Morillo, J. P. Senateur, Valence Fluctuations in Solids, Eds, L. M. Falikov, W. Hanke, M. B. Maple, (North-Holland Pub. Co.) p287 (1981).
7. F. Lapierre, M. Ribault, F. Holtzberg, J. Flouquet, Valence Fluctuations in Solids, Eds., L. M. Falicov, W. Hankle, M. B. Maple; (North-Holland Pub. Co.) (1981).
8. J. Morillo, M. Konczykowski, J. P. Senateur, Solid State Com., 35, 931 (1980).
9. M. Konczykowski, J. Morillo, J. C. Portal, J. Galibert, J. P. Senateur, 8° Conf. on Semiconductor Alloys, Jaszowiec, Pologne, to be published (1981).
10. O. Pena, R. Tournier, J. P. Senateur, R. Fruchart, International Conf. on Magnetism, Munich, September 1979, Journal of Mag. and Mag. Mat.,to be published. G. Krill, J. P. Senateur, A. Amadou, J. Phys. F : Metals Phys., 10, 1889 (1980).
11. M. Konczykowski, M. Baj, E. Szafarkiewicz, S. Porovski, High Pressure and Low Temperature Phys., Eds, C. W. Chu and J. A. Woolan, (New York and London : Plenum Press) p523 (1978).
12. J. Morillo, M. Konczykowski, J. P. Senateur to be published.
13. T. Kasuya, K. Kojima, M. Kasaya, Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, Ed, R. D. Parks, (New York and London : Plenum Press) p137 (1977).
14. R. M. Martin and J. W. Allen, J. Appl. Phys., 50, 7561 (1979).
15. J. W. Allen and R. M. Martin, J. Appl. Phys., 49, 2078 (1978).
16. K. W. H. Stevens, J. Phys. C : Solid State Phys., 13, L539 (1980).
17. M. Ribault, J. Flouquet, P. Haen, F. Lapierre, J. M. Mignot and F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett., 45, 1295 (1980).
18. K. Andres, J. E. Graebner and H. R. Ott, Phys. Rev. Lett., 35, 1779 (1975).
19. A. S. Edelstein, C. J. Franchita, O. D. McMasters and K. H. Gschneider, Solid State Com., 15, 81 (1974).

3.4.3 Conclusion

Les mesures de résistivité et de constante de Hall que nous venons de présenter semblent indiquer que la phase de valence intermédiaire de SmS, $P_c < P < 20$ kbar, serait une phase isolante à basse température, comme SmB_6 et TmSe, avec un faible gap d'hybridation f-d de quelques meV. Dans une telle hypothèse la saturation de ρ et R_H à très basse température, la forte chaleur spécifique et la forte augmentation de la pression de transition à basse température associée seraient essentiellement extrinséques (c.f. SmB_6 pour ρ, R_H et la chaleur spécifique [59-61] et l'étude théorique du diagramme de phase de P. Entel et al. [91-97]) et liées aux mêmes défauts que nous avons observés dans la phase semiconductrice.

Cette phase de valence intermédiaire isolante ne s'étendrait que jusqu'à 20 kbar, où on observe une transition brutale vers un régime métallique avec une diffusion de type Kondo et où l'ion Sm pourrait être dans un état de valence proche de 3+ (c.f. chapitre 1 § 1.7.1).

Ces derniers résultats, bien qu'obtenus conjointement par d'autres laboratoires, mériteraient cependant d'être confirmés par des mesures physiques différentes et plus directes de l'état de valence du samarium, d'autant plus que d'un point de vue théorique les avis sont très divergents.

CHAPITRE 4

EFFET DE L'IRRADIATION SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT DE COMPOSES DE Sm DE VALENCE INSTABLE.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres 2 et 3, les propriétés de transport de SmS en dessous de 300 K sont dominées par un défaut de type donneur que nous avons associé à l'écart à la stoechiométrie et donc aux samariums insterstitiels (cf. chapitre 1 et 2), ou plus généralement aux samariums voisins d'un défaut de structure. Cependant pour pouvoir expliquer la magnétorésistance négative gigantesque observée dans SmS, nous avons été amené à admettre que ce défaut n'était pas un défaut ponctuel simple mais probablement un défaut complexe (de type amas) faisant intervenir plusieurs ions samariums. Il était donc intéressant d'étudier d'une manière un peu plus systématique l'influence des défauts sur les propriétés de transport de SmS et des composés de valence instable. Pour cela nous avons choisi comme moyen l'irradiation par des particules de haute énergie (électrons, neutrons rapides), ce qui permet d'introduire des quantités à peu près connues de défauts.

Dans le premier paragraphe nous rappellerons les mécanismes de production de défauts par irradiation. Les appareillages utilisés pour la production des défauts et leur étude seront décrits dans le 2ième paragraphe. Le 3ième paragraphe sera consacré au calcul du nombre de défauts introduits et de la détermination de l'énergie seuil de déplacement. Dans les paragraphes 4,5 et 6, nous étudierons l'influence de ces défauts sur la conductivité électrique respectivement dans SmS, le système $SmS_{1-x}P_x$ ($x \leqslant 4\%$) et SmB_6. Nous concluerons sur ce chapitre dans le 7ième et dernier paragraphe.

4.1 PRODUCTION DES DEFAUTS PAR IRRADIATION

L'irradiation est un des moyens les plus commodes de produire des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, bilacunes, etc...) en concentrations à peu près connues. Ces défauts sont obtenus en déplaçant de manière stable certains des atomes de la cible étudiée au moyen de projectiles comme les électrons rapides (énergies de l'ordre du MeV), les neutrons rapides (énergies de l'ordre du MeV) et les ions (énergies allant de quelques keV à la centaine de MeV).

4.1.1 Irradiation aux électrons

Une particule chargée de haute énergie perd cette énergie dans la matière suivant deux processus, à savoir les collisions élastiques et inélastiques.

Les collisions inélastiques correspondent à un transfert d'énergie au profit des électrons de la cible (électrons de conduction et électrons des couches profondes), aussi appelle-t-on ce processus excitation électronique. C'est la source majeure de perte d'énergie des électrons. Un électron perd typiquement 1 keV/μ par excitation électronique dans la matière condensée. Dans un métal, le gaz d'électrons, même fortement perturbé retrouve très rapidement son équilibre. Aussi n'y-a-t-il pas de création de défaut par excitation électronique. Dans un isolant, il en va tout autrement et les excitations électroniques peuvent induire des déplacements atomiques (par exemple dans un cristal ionique suivant le mécanisme excitonique de Powley et Hersh [130]). Dans les semiconducteurs il ne semble pas que les excitations électroniques soient susceptibles de créer un endommagement permanent [130]. Nous considérerons donc uniquement les collisions élastiques comme source de défauts.

La collision élastique, par laquelle la particule incidente peut transmettre de l'énergie à un atome du réseau, correspond essentiellement à une interaction coulombienne à deux particules entre l'électron incident et le noyau de l'atome cible et est décrite par la section efficace différentielle de collision relativiste de Mott [130], $d\sigma/dT$.

Dans un cristal pour faire une paire de Frenkel (lacune-autointerstitiel stable), il faut que l'atome soit éjecté suffisamment loin de sa lacune d'origine. Pour traduire cette condition on pondère la section efficace de collision par une fonction probabilité de déplacement. Cette probabilité de déplacement est fonction de l'énergie transmise T et de la direction Δ d'éjection de l'atome, soit $\nu(T,\Delta)$. Pour une direction Δ donnée on prend habituellement pour $\nu(T,\Delta)$ la fonction de Heaviside :

$$\begin{cases} \nu(T,\Delta) = 0 \text{ si } T < E_d(\Delta) \\ \nu(T,\Delta) = 1 \text{ si } T \geq E_d(\Delta) \end{cases} \qquad (1)$$

$E_d(\Delta)$ définit l'énergie seuil de déplacement dans la direction Δ, énergie minimum qu'il faut fournir à un atome pour le déplacer dans la direction Δ et créer une paire de Frenkel, typiquement $E_d \simeq 25$ eV.

On obtient alors la section efficace de déplacement primaire :

$$\sigma_d^{\,p} = \int_0^{T_m} \frac{d\sigma}{dT}\ \nu(T,\Delta)\ dT \qquad (2)$$

où T_m est l'énergie maximum transmissible au cours d'une collision.

$\sigma_d^{\,p}$ dépend de l'énergie E des électrons incidents et de la fonction $E_d(\Delta)$.

Avec des électrons de quelques centaines de keV, l'énergie T, transférée à l'atome (appelé primaire) est suffisante pour qu'il puisse déplacer à son tour d'autres atomes (chocs secondaires), faisant ainsi une cascade de déplacements. Dans un solide monoatomique on sait traiter de telles collisions [130,131] et trouver le nombre moyen de déplacements secondaires, n. Par définition de E_d, tant que l'énergie transmise est inférieure à $2\,E_d$ l'atome primaire n'a pas assez d'énergie pour déplacer un deuxième atome : n = 0. Kinchin et Pease [131] ont les premiers évalué le nombre moyen de défauts secondaires pour $T > 2\,E_d$, $n = \frac{T - 2\,E_d}{2\,E_d}$. Ce résultat signifie simplement que lorsque tous les atomes de la cascade ont une énergie $2\,E_d$ la cascade s'arrête et la conservation de l'énergie donne alors le nombre total d'atomes déplacés : $n' = 1 + n = \frac{T}{2\,E_d}$.

Ce résultat de Kinchin et Pease [131] n'est que peu modifié par des considérations théoriques plus complètes ; le nombre n est multiplié par un facteur de 0,75 à 1 [132]. On obtient alors la section efficace totale de déplacement :

$$\sigma_d^{\,t} = \int_0^{T_m} \frac{d\sigma}{dT}\ \left(\nu(T,\Delta) + n(T,E_d)\right)\ dT \qquad (3)$$

Dans un composé le problème est moins simple parce que les collisions secondaires mettent en jeu différents types d'atomes. Ce n'est que très récemment que Lesueur a déterminé le nombre de déplacements secondaires dans les solides polyatomiques [133]. Il donne le nombre moyen n_{ij} de déplacements secondaires des atomes j par un primaire i. Ce nombre n_{ij} ne dépend que de l'énergie du primaire, T_i, et de l'énergie seuil de déplacement de l'atome j, $E_d^{\,j}$.

Dans un composé biatomique comme SmS, on obtient alors en tenant compte des concentrations, les sections efficaces totales de déplacement pour les 2 types d'atomes.

$\sigma_d^t(Sm)$ = section efficace de déplacement de Sm dans SmS

= nombre d'atomes Sm déplacés par unité de flux incident et par site du sous réseau Sm

$$= \int_0^{T_m^{Sm}} \frac{d\sigma^{Sm}}{dT} \left[\nu(T^{Sm}, E_d^{Sm}) + n_{SmSm}(T^{Sm}, E_d^{Sm}) \right] dT^{Sm}$$

$$+ \int_0^{T_m^{S}} \frac{d\sigma^{S}}{dT} \, n_{SSm}(T^{S}, E_d^{Sm}) \, dT^{S} \qquad (4)$$

avec E_d^{Sm} = énergie seuil de déplacement de Sm dans SmS.

Une formule similaire donne la section efficace de déplacement du soufre $\sigma_d^t(S)$.

On obtient alors dans un flux φ_i ($e^-/cm^2/s$) de particules incidentes les taux de production de déplacements pour les 2 atomes en déplacements par atome (d.p.a.) Sm (resp. S) et par seconde :

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}(n_{Sm}) &= \sigma_d^t(Sm).\varphi_i \qquad \text{(d.p.a. Sm/s)} \\ \frac{d}{dt}(n_S) &= \sigma_d^t(S).\varphi_i \qquad \text{(d.p.a.S/s)} \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

La connaissance des paramètres E_d^m et E_d^S permettra donc à l'aide des expressions précédentes d'estimer le nombre de déplacements de chaque type d'atome induits par l'irradiation. Nous verrons dans le paragraphe 4.3 comment on peut mesurer expérimentalement Ed et donc estimer les nombres de déplacements.

Avec les énergies électroniques maximales que nous avons utilisées ($E\,e^-_{max} \simeq 2{,}5$ MeV), les nombres de déplacements dans une cascade n_{ij} sont de l'ordre de 5 à 10 maximum dans SmS (c.f.paragraphe 4.3)

Si la température est suffisamment basse ces atomes déplacés ne migrent pas et restent donc sous forme de défauts ponctuels simples. Aux températures plus élevées ils peuvent migrer et donc se recombiner,

s'agglomérer ou être piégés sur d'autres défauts préexistants. Une étude postérieure des défauts créés, en fonction de la température donnera donc des renseignements sur les énergies de migration des défauts créés par l'irradiation.

4.1.2 Irradiation par les neutrons rapides

La collision d'un neutron rapide (En > 0,1 MeV) avec les noyaux de la cible résulte d'interactions nucléaires à très courte portée qui peuvent être assimilées à des chocs élastiques de sphères dures avec des sections efficaces de l'ordre du barn quelque soit le noyau de la cible. Les particules primaires éjectées sont des ions dont les énergies vont du keV au MeV. Leur énergie est bien supérieure à celles obtenues dans une irradiation aux électrons et ils vont donc donner naissance à des cascades de déplacement très importantes.

En utilisant le critère de Kinchin et Pease on voit que par exemple pour un ion de 10 keV et une énergie seuil de 25 eV on aura une cascade de 400 atomes déplacés environ. Dans une telle cascade on aura formation de défauts complexes, avec une répartition inhomogène de ces défauts. Typiquement dans un métal comme le tungstène irradié par ses propres ions d'énergie 20 keV les cascades de déplacement comprennent environ 160 déplacements atomiques et sont constituées d'un coeur lacunaire avec une concentration locale de $9\ 10^{-2}$ lacunes entouré par des interstitiels situés de 45 à 150 Å du coeur lacunaire [134].

Donc contrairement à l'irradiation aux électrons qui produit des défauts isolés simples et homogènement répartis, l'irradiation par les neutrons rapides (ou les ions) se caractérise par une répartition très inhomogène de l'endommagement avec des zones très perturbées riches en défauts (cascades) et des zones peu perturbées.

Les composés polyatomiques ayant été peu étudiés jusqu'à présent on ne sait rien sur la répartition des défauts dans les cascades de déplacement. Les calculs de Lesueur nous permettent cependant comme dans le cas des irradiations aux électrons d'estimer les nombres moyens de déplacements de chacun des atomes et d'avoir donc une idée quantitative de l'endommagement introduit par l'irradiation.

4.2 APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

Come nous l'avons signalé la température joue un rôle important dans les expériences d'irradiation, et il est important d'irradier à basse température pour pouvoir étudier des défauts simples. Ceci permet de plus d'étudier ensuite les cinétiques thermiques de migration de ces défauts. Toutes les irradiations que nous avons effectuées l'ont donc été à basse température, 21 K.

4.2.1 Irradiation aux électrons

Les échantillons ont été irradiés dans l'accélérateur Van de Graaff installé dans notre laboratoire à Fontenay-aux-Roses. C'est un accélérateur horizontal dont les performances maximales sont 2,5 MeV, 250 µA. L'énergie nominale des électrons peut être modifiée de manière continue entre 500 keV et 2,5 MeV. Cet accélérateur est couplé à un cryostat à hydrogène liquide alimenté par un système cryogénérateur Phillips qui liquéfie l'hydrogène en circuit fermé [135].

Sur la figure 4.1 nous avons représenté schématiquement le cryostat d'irradiation. Comme on le voit l'échantillon est dans l'hydrogène liquide. Les électrons qui circulent dans le vide de l'accélérateur, traversent une fenêtre en acier de 12,5 µm et une épaisseur d'hydrogène liquide avant d'atteindre l'échantillon. Ils sont ensuite recueillis dans une cage de Faraday qui permet de mesurer le flux d'électrons.

Les électrons traversant une fenêtre d'acier et une épaisseur d'hydrogène liquide, ils vont y perdre une partie de leur énergie, essentiellement par excitation électronique. Ces pertes doivent être évaluées si l'on veut connaître l'énergie moyenne de l'électron dans l'échantillon.

Entre 500 keV et 2,5 MeV les pertes d'énergie sont à peu près constantes dans l'hydrogène liquide, l'acier et le sulfure de samarium [136] :

$dE/dx \simeq 27{,}3$ keV/mm dans H_2 liquide

$dE/dx \simeq 1{,}09$ MeV/mm dans l'acier

et $dE/dx \simeq 0{,}67$ MeV/mm dans SmS

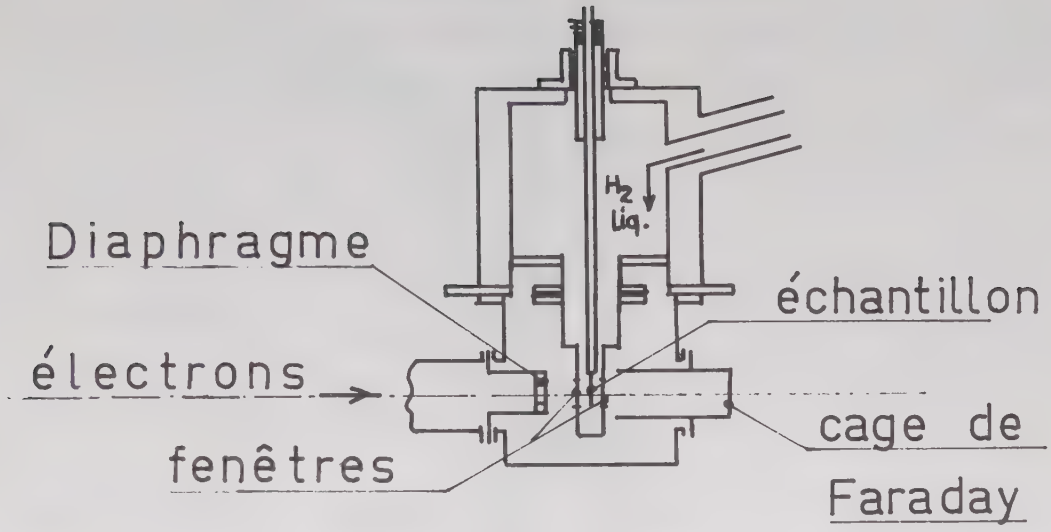


figure 4.1 : Cryostat d'irradiations aux électrons .

Nos échantillons avaient une épaisseur de l'ordre de 0,4 mm et étaient placés au centre des fenêtres qui étaient séparées par une distance de 3 mm ce qui donne donc une perte moyenne d'énergie de 185 keV.

L'énergie moyenne d'un électron dans SmS sera donc $E = E_{no} - 185$ keV, où E_{no} est l'énergie nominale des électrons incidents.

4.2.2 Irradiation par les neutrons rapides

Les échantillons ont été irradiés dans le système cryogénique Vinka (figure 4.2) installé sur la piscine du réacteur Triton de Fontenay-aux-Roses [137]. Celui-ci est identique dans son principe au système d'irradiation par les électrons. L'irradiation a donc également lieu dans l'hydrogène liquide. La position du système d'irradiation Vinka peut être modifiée par rapport au coeur du réacteur. On peut donc avoir ainsi un flux instantané de neutrons rapides allant de $\simeq 10^{10}$ n.r/(cm^2.s) à $\simeq 3.10^{12}$ n.r/

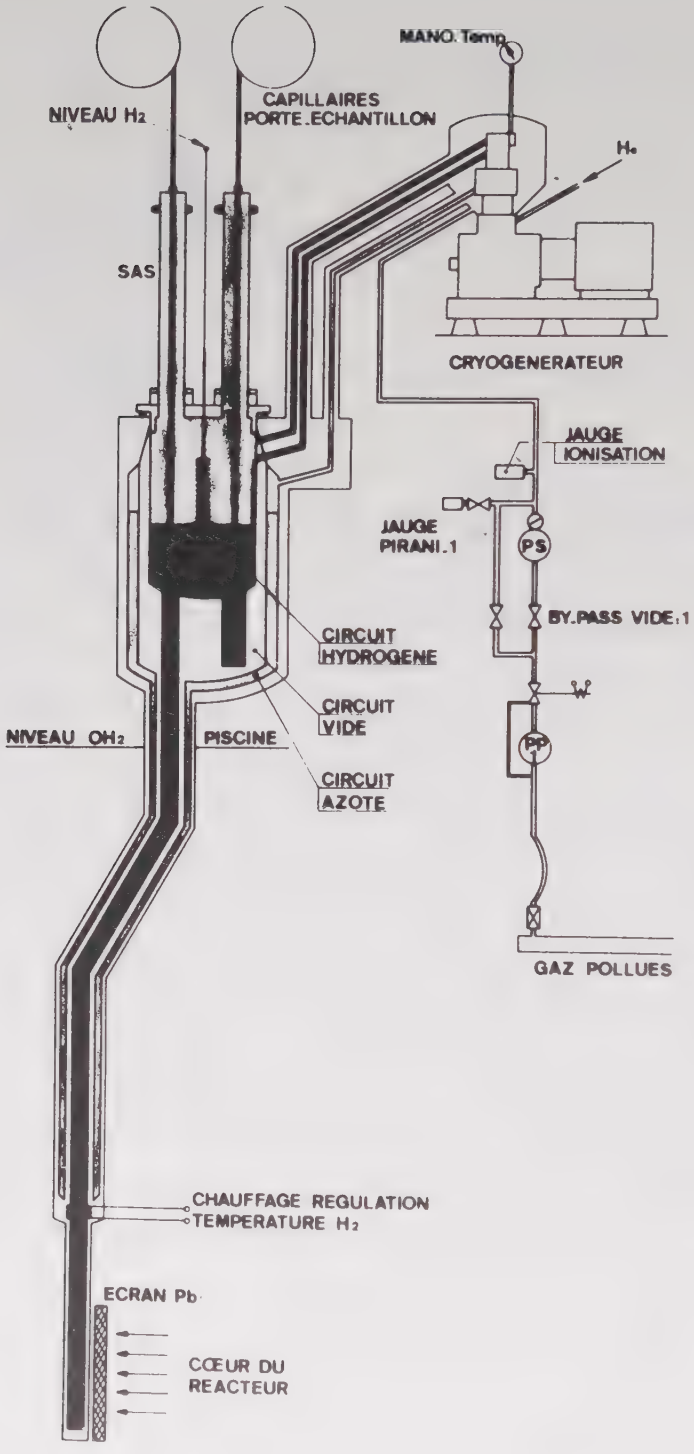


figure 4.2 : Système cryogénique d'irradiation VINKA, installé sur la piscine du réacteur Triton du CEN-FAR.

(cm^2.s). Celui-ci est mesuré par un collectron, préalablement étalonné par des mesures d'activations sur des détecteurs de Ni, Al et In.

4.2.3 Mesures physiques

Dans les 2 appareillages d'irradiation que nous venons de décrire, l'irradiation a lieu dans l'hydrogène liquide à une température constante de 21 ± 0,2 K, et il est possible de mesurer l'évolution de la résistivité électrique des échantillons, in situ, pendant toute l'irradiation.

Dans chaque cas, on dispose d'un four situé au-dessus du bain cryogénique qui permet de faire des mesures de résistivité électrique en fonction de la température (T_{max} = 400 K), ou des recuits isochrones sans avoir à sortir l'échantillon du cryostat. La température est mesurée à l'aide de thermocouples cuivre-constantan.

4.3 ESTIMATION DU NOMBRE DE DEPLACEMENTS : ENERGIES SEUIL DE DEPLACEMENT

4.3.1 Irradiation aux électrons, détermination des énergies seuil de déplacement

4.3.1.1 Principe

Les détails des calculs conduisant à la détermination des énergies seuil de déplacement dans un composé biatomique sont exposés dans l'annexe 4. Nous allons donc simplement ici en montrer le principe dans le cas d'un corps monoatomique et souligner les différences par rapport à un composé biatomique.

Reprenons donc la formule (3) du paragraphe 4.1 , donnant la section efficace de déplacement totale pour un corps monoatomique :

$$\sigma_d^t = \int_0^{T_m} \frac{d\sigma}{dT} \left(\nu(T,\Delta) + n(T,E_d)\right) dT \qquad (3)$$

Nous ne nous intéressons pas ici à la détermination du spectre des énergies seuil de déplacement $E_d(\Delta)$, mais à la détermination d'une énergie seuil apparente, qui soit un paramètre phénoménologique, nous permettant d'estimer le nombre de déplacements atomiques. Nous prendrons donc un modèle en simple marche avec E_d indépendant de Δ :

$$\begin{cases} \nu(T) = 0 \text{ pour } T < E_d \\ \nu(T) = 1 \text{ pour } T > E_d \end{cases}$$

soit donc $$\sigma_d^t = \int_{E_d}^{T_m} \frac{d\sigma}{dT} \left[1 + n(T,E_d) \right] dT \qquad (6)$$

où T_m est l'énergie maximum transmissible dans une collision e^- - noyau et vaut /-130-/ :

$$T_m(eV) = \frac{2147,8\ (E + 1,022)E}{M} \qquad (7)$$

où M est la masse atomique de l'atome cible en gramme et E l'énergie de l'électron en MeV.

D'après les équations (6) et (7), il est clair que l'on a, pour une énergie seuil E_d :

$$\begin{cases} \sigma_d^t(E) = 0 & \text{pour } E < E_{min}(E_d) \\ \sigma_d^t(E) = \int_{E_d}^{T_m} \frac{d\sigma}{dT} \ (1 + n(T,E_d)\ )\ dT & \text{pour } E > E_{min}(E_d) \end{cases} \qquad (8)$$

où $E_{min}(E_d)$ est l'énergie minimum que doit avoir un électron pour déplacer un atome cible et est donnée par l'équation implicite :

$$\frac{2147,8\ (E_{min} + 1,022)\ E_{min}}{M} = T_m\ (E_{min}) = E_d \qquad (9)$$

Pour chaque énergie seuil de déplacement E_d on obtient donc une courbe caractéristique de section efficace de déplacement en fonction de l'énergie de l'électron E, donnée par (8).

La mesure de la section efficace de déplacement expérimentale $\sigma_d^{exp}(E)$ en fonction de l'énergie des électrons E et sa comparaison aux courbes théoriques $\sigma_d^t(E,E_d)$ données par (8) permettra donc de déterminer cette énergie seuil de déplacement.

Dans un corps monoatomique, il est facile de relier un paramètre physique que l'on sait mesurer à la section efficace de déplacement. Par exemple dans un métal monoatomique irradié à basse température aux électrons on crée des paires de Frenkel et on a :

$$\Delta\rho(t) = \rho(t) - \rho(o) = C(t)\ \rho_F \qquad (10)$$

où $\rho(t)$ est la résistivité au bout d'un temps t d'irradiation, $\rho(o)$ la résistivité résiduelle avant irradiation, C(t) la concentration atomique de paires de Frenkel induites par l'irradiation et ρ_F la résistivité spécifique de la paire de Frenkel.

En utilisant (5) on peut exprimer C en fonction de σ_d^t et du flux instantané d'électrons φ :

$$C(t) = \int_o^t \frac{dn}{dt}\ dt = \sigma_d^t \cdot (\varphi \cdot t)$$

Soit une vitesse d'endommagement de la résistivité :

$$\frac{1}{\varphi} \cdot \frac{d(\Delta\rho)}{dt} = \sigma_d^t \cdot \rho_F \qquad (11)$$

Le degré de liberté ρ_F est aisément éliminé en normalisant les courbes théoriques et expérimentales à une énergie E_o des électrons. C'est la méthode usuelle de détermination de l'énergie seuil de déplacement dans un métal monoatomique [138].

Si l'on considère maintenant, par exemple, un métal biatomique AB, la situation devient plus complexe en ce sens qu'il y a 2 types d'atomes et donc 2 sections efficaces de déplacement $\sigma_d^t(A)$, $\sigma_d^t(B)$ et 2 énergies seuil de déplacement E_d^A et E_d^B (cf. équations (4) et (5)).

L'équation (11) devient alors :

$$\frac{1}{\varphi} \cdot \frac{d(\Delta\rho)}{dt} = \sigma_d^t(A) \cdot \rho_A + \sigma_d^t(B) \cdot \rho_B \qquad (12)$$

où ρ_A et ρ_B sont les résistivités moyennes associées au déplacement d'un atome A (resp. B). $\sigma_d^t(A)$ et $\sigma_d^t(B)$ s'expriment sous une forme voisine de (8) (c.f. annexe 4) et dépendent respectivement de E_d^A et E_d^B.

La détermination des énergies seuil de déplacement est alors beaucoup plus difficile car dans (12) on ne peut pas séparer les contributions des 2 types d'atomes. Cependant d'après (8), (9) et (12) on voit qu'il va y avoir essentiellement 3 cas* (c.f. annexe 4) :

(i) - $E_{min}(E_d'^A) \ll E_{min}(E_d'^B)$ (ou le contraire) : Alors pour les énergies électroniques comprises entre $E_{min}(E_d'^A)$ et $E_{min}(E_d'^B)$ on ne déplace que les atomes A et on peut donc déterminer E_d^A, ρ_A et ensuite E_d^B et ρ_B.

(ii) - $E_{min}(E_d'^A) \simeq E_{min}(E_d'^B)$: On commence à déplacer les 2 atomes A et B à la même énergie électronique. On aura donc une idée de E_d^A et E_d^B mais on ne pourra pas déterminer ρ_A et ρ_B.

(iii) - Un des 2 atomes est mobile à la température de l'irradiation (A), on ne déplace alors de manière stable que le deuxième (B) : (12) se réduit à (11) et on est ramené à un cas quasi-monoatomique, on peut déterminer E_d^B et ρ_B. Une irradiation ultérieure à plus basse température permettra alors de déterminer E_d^A et ρ_A.

En pratique, les cas (ii) et (iii) donnent des courbes de vitesse d'endommagement identiques et il n'est donc pas toujours possible de savoir si on est dans le cas (ii) ou (iii). Alors les valeurs correspondantes de E_d^A et E_d^B, si l'une des deux n'est pas raisonnable (E_d est typiquement compris entre 7 et 50 eV) permettent parfois de trancher.

Le cas le plus intéressant est le cas (i) car il est alors possible d'étudier séparément l'influence des 2 types de déplacements sur les propriétés physiques du composé en choisissant convenablement l'énergie électronique. Puisque les énergies seuil de déplacement sont toutes du même ordre de grandeur ($\simeq$ 25 eV) on le rencontrera surtout dans les composés AB où les masses atomiques sont très différentes et conduisent donc à des valeurs très différentes de E_{min}(c.f.équation (9)). C'est en particulier le cas pour SmS avec M_{Sm} = 150,3 g et M_S = 32 g.

4.3.1.2 Energie seuil de déplacement dans SmS

Dans les semiconducteurs comme SmS, il n'est pas toujours aussi facile que dans les métaux de relier les sections efficaces de déplacement

---

* $E'^i_d = E^i_d . \inf \{ 1, (2\lambda_{ij})^{-1}, (2\lambda^2_{ij})^{-1} \}$ (c.f. annexe 4).

à une propriété physique mesurable. En particulier la résistivité électrique induite ne varie pas proportionnellement à la dose d'irradiation comme dans les métaux, car les nombres de porteurs peuvent également varier avec la concentration de défauts.

Il se trouve cependant que la conductivité électrique de SmS irradié par des électrons de 2,315 MeV à 21 K, augmente linéairement avec la dose, au delà d'une concentration critique de défauts, C_r, correspondant à une dose d'environ 10^{18} e^-/cm^2 (cf. paragraphe 4.4). Nous supposerons donc que pour les concentrations de défauts supérieures à C_r ; on peut écrire :

$$d\sigma/d\varphi = \alpha_{Sm} \cdot \sigma_d^{\,t}(Sm) + \alpha_S \cdot \sigma_d^{\,t}(S) \qquad (13)$$

où $d\sigma/d\varphi$ est la vitesse d'endommagement de la conductivité, $\sigma_d^{\,t}(Sm)$ et $\sigma_d^{\,t}(S)$ les sections efficaces de déplacement pour Sm et S et, α_{Sm} et α_S les conductivités associées à un déplacement Sm (resp. S).

Nous avons donc irradié SmS à 21 K avec des électrons de 2,32 MeV jusqu'à atteindre C_r et nous avons ensuite fait varier l'énergie électronique entre 315 keV et 2,315 MeV. L'augmentation de la conductivité a toujours été trouvée proportionnelle à la dose indiquant que la formule (13) restait valable quelle que soit l'énergie électronique E.

Les valeurs ainsi mesurées de $d\sigma/d\varphi(E)$ en fonction de l'énergie des électrons E, normalisées à $d\sigma/d\varphi(1{,}565\ MeV)$ sont représentées sur la figure 4.3 (symboles).

La forme de la courbe expérimentale $d\sigma/d\varphi$ indique que nous sommes soit dans le cas de figure (ii) soit dans le cas (iii). Voyons donc quelles sont les énergies seuil de déplacement correspondant à E_{min} pour Sm et pour S*.

On a : $E_{min} \simeq 765$ keV

soit donc : $E_d^{Sm} \simeq 20$ eV et $Ed^S \simeq 90$ eV.

La valeur de l'énergie seuil de déplacement ainsi estimée pour Sm, $E_d^{Sm} \simeq 20$ eV, est raisonnable et correspond typiquement aux énergies seuil de déplacement moyennes que l'on connait [138]. Par contre, la valeur estimée pour le soufre, $E_d^S \simeq 90$ eV est très supérieure aux énergies seuil de déplacement habituellement rencontrées. On ne voit pas très bien, non plus, pourquoi dans SmS l'énergie seuil de déplacement de S serait 4 fois plus grande que celle de Sm.

* Cette estimation est faite en négligeant les collisions de type $e^- \rightarrow S \rightarrow Sm$, dont la probabilité est faible et correspond aux queues en dessous du seuil sur les courbes des figures 4.3 et 4.4 (c.f. aussi note bas de page 160 et annexe 4).

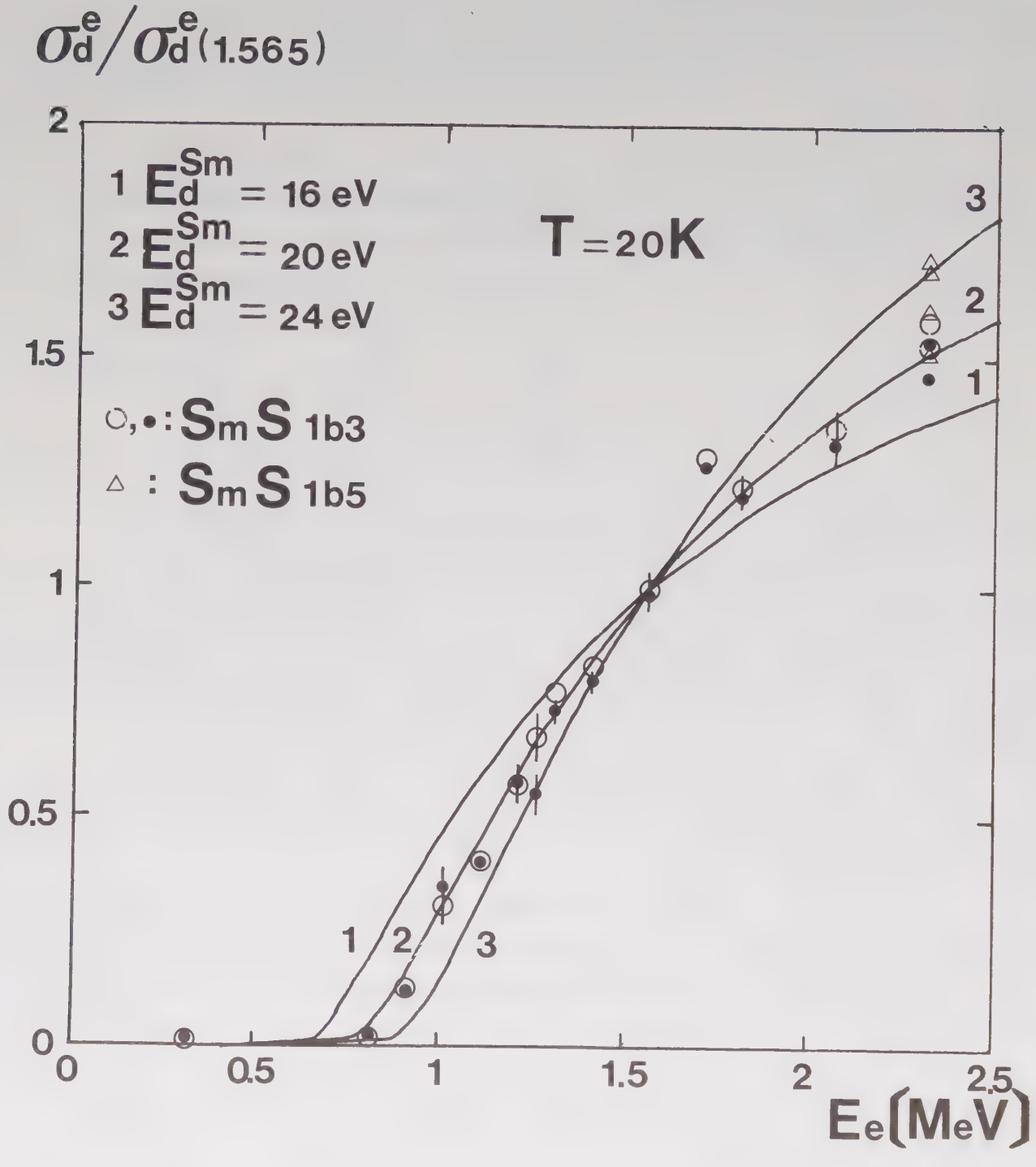


figure 4.3 : Détermination de l'énergie seuil de déplacement dans SmS :

- 0, •, Δ - Mesures expérimentales de la vitesse d'accroissement de la conductivité de SmS sous irradiation (0 et • : 2 prises de potentiel différentes sur l'échantillon 163 - Δ : échantillon 1b5).

- ——— - Sections efficaces de déplacement de Sm dans SmS pour différentes énergies seuil de Sm.

Il est donc raisonnable de penser que l'on est dans le cas (iii) : le soufre est mobile et n'est pas déplacé de manière stable à 21 K,* on ne déplace donc que les ions samarium. Ceci demanderait cependant à être vérifié par une mesure de $d\sigma/d\Psi$ à 4 K par exemple pour essayer de détecter le seuil de déplacement du soufre. En l'absence, pour l'instant, d'une telle mesure, nous considérerons cependant la conclusion ci-dessus comme vraie dans toute la suite de ce chapitre pour les raisons précitées.

On est donc ramené à un cas quasi monoatomique avec :

$$d\sigma/d\Psi = \alpha_{Sm} \cdot \sigma_d^t(Sm) \qquad \text{et}$$

$\sigma_d^t(Sm)$ = section efficace de déplacement de Sm dans SmS

= nombre d'atomes Sm déplacés par unité de flux incident et par site du sous réseau Sm.

$\sigma_d^t(Sm)$ est donné par l'équation (4) et est explicité dans l'annexe 4.

Nous avons donc utilisé la procédure décrite pour le cas monoatomique pour déterminer E_d^{Sm} : sur la figure 4.3 nous avons tracé les 3 courbes $\sigma_d^t(Sm)$ en fonction de E, pour 3 énergies seuil de déplacement de Sm :16, 20, 24 eV ;ces courbes sont normalisées à la même valeur de E que $d\sigma/d\Psi$, E_o = 1,565 MeV.

Comme on peut le voir les résultats indiquent que E_d^{Sm} est proche de 20 eV et peut être légèrement supérieur à cette valeur. Cependant, vu les approximations faites dans le calcul de $\sigma_d^t(Sm)$ (cf. annexe 4) nous prendrons :

$$E_d^{Sm} \text{ dans SmS} = 20 \pm 2 \text{ eV}$$

Comme on le voit sur l'équation (4),la section efficace de déplacement totale comprend trois contributions :

(i) la section efficace de déplacement primaire (ν)

(ii) les cascades initiées par un primaire Sm (n_{SmSm})

(iii) les cascades initiées par un primaire soufre (n_{SSm})

* Ou alors les défauts soufre ne modifient pas la conductivité électrique de SmS ce qui est moins probable, car cela nécessite une compensation parfaite entre les effets de porteurs et de mobilité.

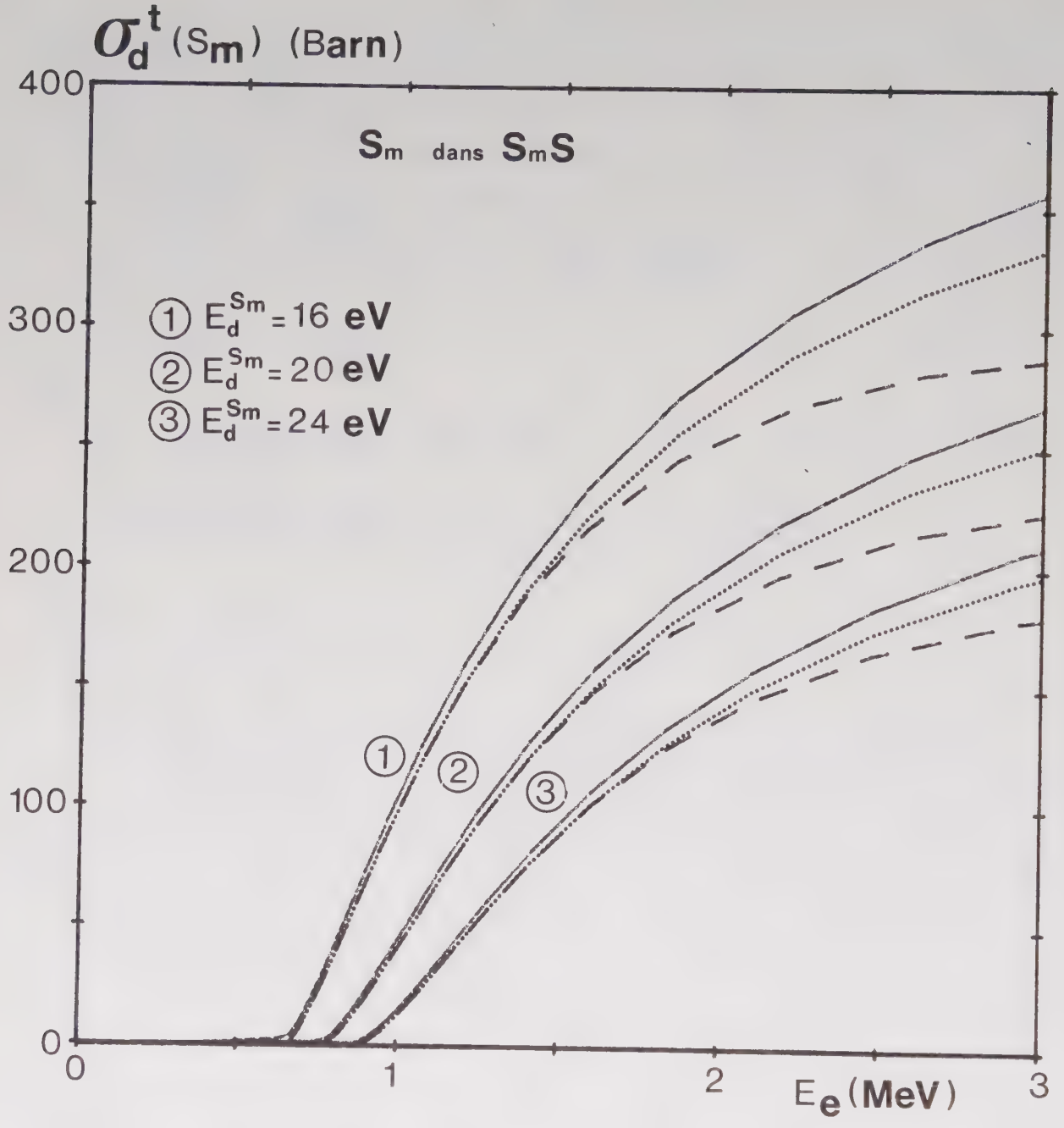


figure 4.4 : Section efficace de déplacement totale de Sm dans SmS par les électrons :

- ..... - contribution (i)
- ------- - contribution (i) + (ii)
- ——— - contribution (i) + (ii) + (iii)

(voir texte pour la définition des contributions).

Sur la figure 4.4 nous avons représenté les sections efficaces de déplacement totales pour Sm avec E_d^{Sm} = 16,20 et 24 eV, ainsi décomposées. On voit que la contribution des cascades est très faible et qu'en moyenne à 2,315 MeV à un atome Sm déplacé par un choc primaire est associé :

(i) - 0,1 atome Sm déplacé par chocs secondaires, initiés par le primaire Sm

(ii) - et 0,1 atome Sm déplacé par chocs secondaires initiés par un primaire S.

Les plus grosses cascades résultent de chocs primaires e^- - soufre avec transfert maximum d'énergie (ce sont les moins probables) et ne contiennent que 4 à 5 atomes Sm déplacés (c.f.annexe 4).

Donc à 2,315 MeV on fait essentiellement des déplacements primaires et donc des défauts isolés (lacune de Sm + Sm déplacé) avec une section efficace de déplacement totale :

$$\sigma_d^t(Sm) \text{ à } 2{,}315 \text{ MeV} = 230 \pm 30 \text{ barn}$$

Pour un flux instantané d'électrons de 2,315 MeV, φ_i (en $e^-/cm^2/s$) le taux d'endommagement s'écrira donc :

$$\frac{d}{dt}(n_{Sm})(\text{d.p.a. Sm/s}) = \sigma_d^t(Sm) \cdot \varphi_i = 230\ 10^{-24} \cdot \varphi_i (e^-/cm^2/s) \qquad (14)$$

Nous terminerons ce paragraphe par 2 remarques :

(i) - la détermination de l'énergie seuil de déplacement de Sm dans SmS a été faite sur 2 monocristaux dont l'orientation était $< 1, 0, 0 >$, parallèlement au faisceau d'électrons.

(ii) - on n'observe pas de déplacements sous le seuil et les courbes théoriques rendent bien compte des résultats expérimentaux. Ceci confirme que l'on ne fait pas dans SmS de déplacements par excitation électronique.

4.3.2 Irradiation par les neutrons rapides : évaluation du nombre de déplacements

Dans les irradiations aux neutrons rapides les énergies des neutrons incidents à prendre en considération vont de 0,1 MeV à 14 MeV environ. On ne connaît cependant avec précision ni le spectre énergétique des neutrons du réacteur, ni les sections efficaces de collisions différentielles neutrons-atomes. On se contente alors d'un calcul moyen qui donne une idée malgré tout assez précise du nombre de déplacements induits par l'irradiation dont les hypothèses principales sont les suivantes :

(i) le spectre de neutrons incidents est réduit à 1 neutron moyen dont l'énergie est l'énergie moyenne des neutrons incidents, soit 1 MeV

(ii) les collisions neutrons-noyau cible, sont assimilées à des chocs de sphères dures avec une sectionefficace de collision totale de 1 barn

(iii) le spectre des primaires est ramené à 1 primaire d'énergie égale à l'énergie moyenne transmise par un neutron moyen au cours d'une collision élastique de sphères dures.

On utilise alors les nombres moyens n_{ij} de déplacements secondaires donnés par le calcul de Lesueur [133] pour obtenir la section efficace de déplacement totale (annexe 4) :

$$\sigma_d(Sm) \simeq (n_{SSm} + n_{SmSm})\,\bar{\sigma}_n$$

où $\bar{\sigma}_n$ ($\simeq$ 1 barn) est la section efficace totale de collision neutron-noyau,

n_{SSm} et n_{SmSm} les nombres moyens de déplacements secondaires Sm initiés par un soufre (resp. un Sm).

Soit avec $n_{SSm} \simeq \frac{10300}{E_d^{Sm}} = 515$

et

$$n_{SmSm} \simeq \frac{2300}{E_d^{Sm}} = 115$$

$$\sigma_d(Sm) \simeq 630 \text{ barn}$$

Il apparaît clairement que la plupart des déplacements sont faits sous forme de cascades de 500 et 100 déplacements et conduiront donc probablement à la formation de défauts complexes, contrairement à l'irradiation aux électrons.

Pour un flux instantané de neutrons φ_i (en neutrons rapides/cm^2.s, n.r./cm^2.s), le taux d'endommagement s'écrira :

$$\frac{d}{dt}(n_{Sm}) \text{ (d.p.a.Sm/s)} = \sigma_d(Sm).\varphi_i = 630\ 10^{-24}.\varphi_i \text{ (n.r./cm}^2\text{.s)} \qquad (15)$$

4.4 EFFET DE L'IRRADIATION SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE SmS

4.4.1 Irradiation aux électrons de 2,315 MeV

4.4.1.1 Irradiation

Nous avons irradié à 21 K avec des électrons d'énergie 2,315 MeV, deux échantillons monocristallins de SmS , 1b3 et 1b5. Ces 2 échantillons monocristallins de SmS faisaient partie du lot qui avait subi un recuit supplémentaire. Ils sont donc impurs, avec un faible rapport de résistivité $\rho_{20}/\rho_{300} \simeq 40$ (c.f.chapitre 2).

Les flux instantanés d'électrons étaient de $1,2.10^{13}$ e^-/cm^2.s (2 $\mu A/cm^2$) et les 2 échantillons ont été irradiés jusqu'à des doses totales de $1,85.10^{18}$ e^-/cm^2 pour 1b3 et $6,13.10^{18}$ e^-/cm^2 pour 1b5, correspondant à des concentrations totales de Sm déplacés (c.f.équation (14))

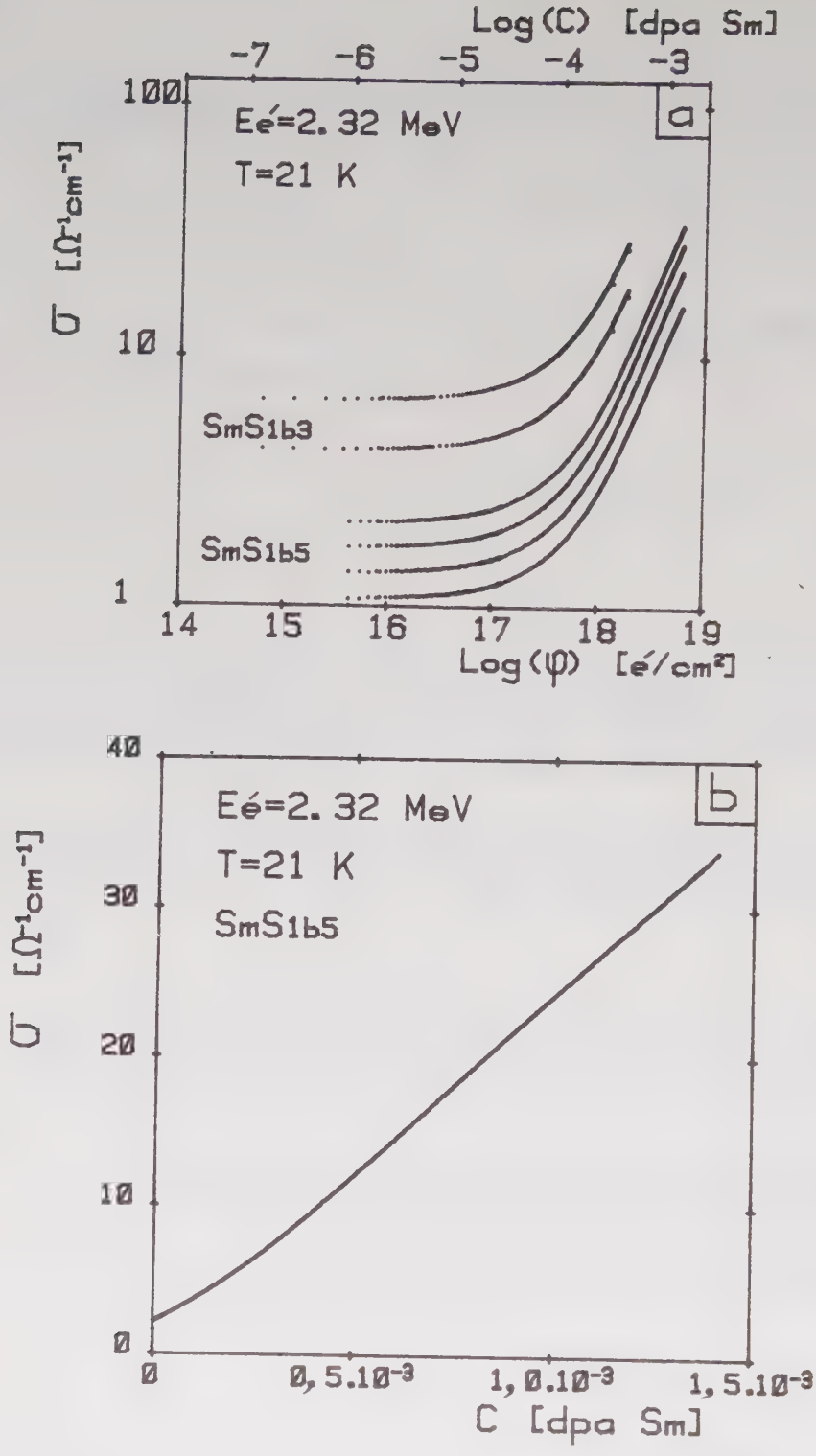


figure 4.5 : -a - Conductivité σ en fonction de la dose φ en échelle log, log, pour les 2 échantillons 1b3 et 1b5. Les échelles sont décalées pour les conductivités déduites des différentes prises de potentiel.

-b - Conductivité σ en fonction de la concentration C de Sm déplacés en d.p.a. Sm, pour l'échantillon 1b5.

de $0,4\ 10^{-3}$ et $1,4\ 10^{-3}$ d.p.a. Sm.

Sur la figure 4.5 nous avons représenté les variations de la conductivité électrique de ces échantillons en fonction de la dose (4.5-a) et en fonction de la concentration de Sm déplacés pour l'un d'eux (4.5-b). Sur la figure 4.5-a, les origines sont décalées et les différentes courbes pour un même échantillon correspondent à différentes prises de potentiel. Comme on peut le voir les deux échantillons ont donné des résultats identiques :

(i) - la conductivité augmente avec la concentration C de Sm déplacés

(ii) - cette augmentation devient linéaire au delà de 2 à $3\ 10^{-4}$ d.p.a. Sm

(iii) - pour une concentration totale de Sm déplacés de $1,4\ 10^{-3}$ d.p.a. Sm la conductivité est multipliée par 33 environ (1b5)

(iv) dans la région où σ est proportionnel à φ ($c > 3$ à $4\ 10^{-4}$ d.p.a. Sm), un d.p.a. Sm se traduit par une augmentation de la conductivité de 43 000 Ω^{-1} cm^{-1} environ.

L'échantillon 1b3 a été ensuite irradié à différentes énergies entre 0,315 et 2,315 MeV pour la détermination du seuil de déplacement (c.f.§ 4.3).

4.4.1.2 Recuit des défauts d'irradiation

Nous avons effectué sur l'échantillon 1b5 des recuits isochrones jusqu'à 120 K et nous n'avons observé aucune modification de la conductivité jusqu'à cette température.

- Les défauts créés par l'irradiation sont stables jusqu'à 120 K minimum

Sur l'échantillon 1b3, nous avons effectué un recuit à vitesse lente à peu près constante jusqu'à 400 K (courbe ② de la figure 4.6). L'échantillon a été ensuite refroidi à 21 K (courbe ③ de la figure 4.6) pour pouvoir comparer les variations de la résistivité avec la température avant irradiation (courbe ① figure 4.6), pendant le recuit (courbe ②) et après irradiation et recuit jusqu'à 400 K (courbe ③). On note que :

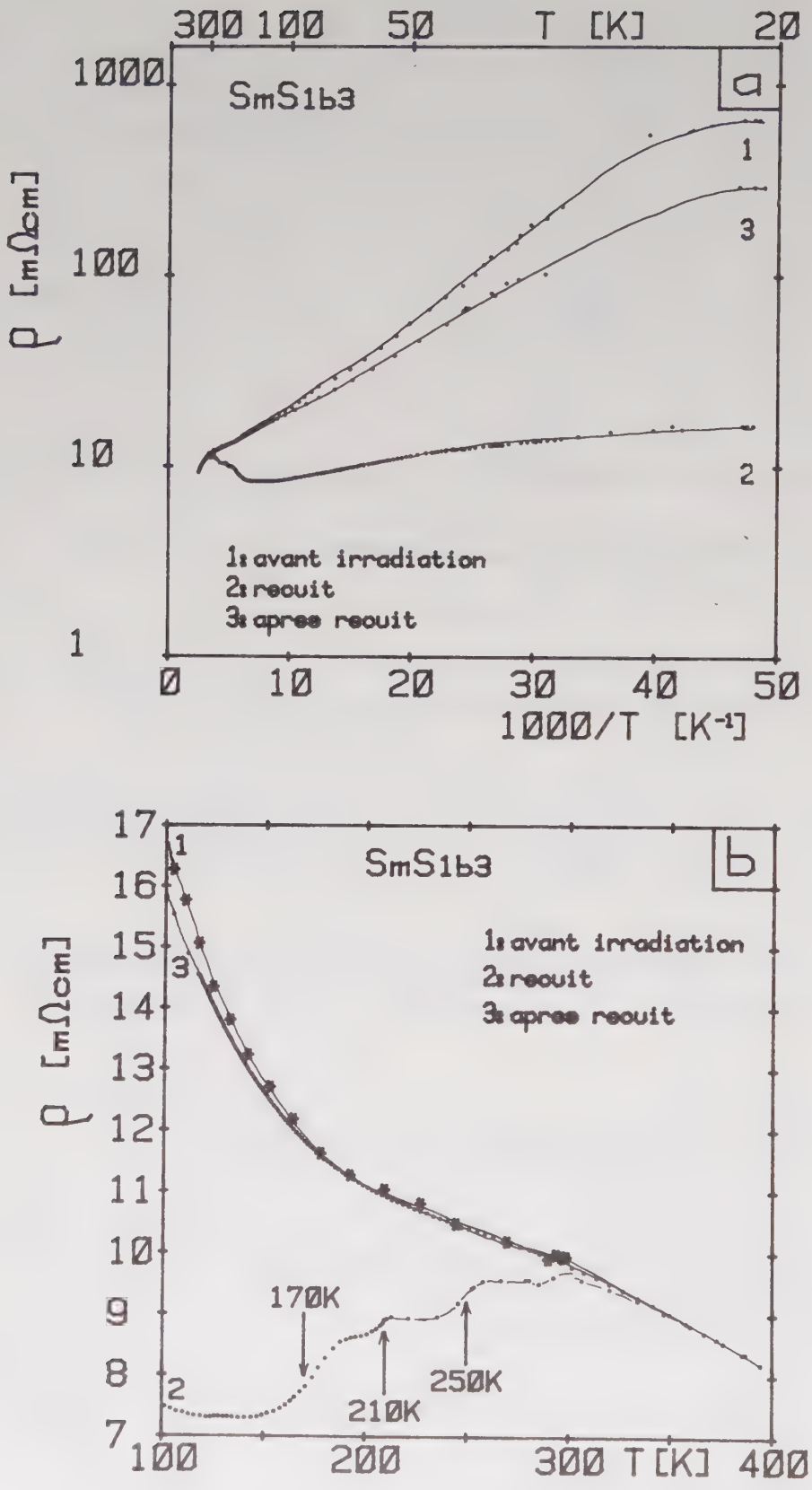


figure 4.6 : Recuit jusqu'à 400 K des défauts d'irradiation pour SmS 1b3 :

- a - en échelle log ρ versus (1000/T).
- b - en échelle ρ (T)

(i) jusqu'à 150 K environ il n'y a certainement pas de recuit des défauts, en accord avec ce qui a été observé sur l'échantillon 1b5, et la résistivité varie peu avec la température.

(ii) on distingue très nettement 3 stades de recuit à environ 170 K, 215 K et 250 K.

(iii) d'après les résistivités résiduelles à 20 K, on voit que l'on a recuit à 400 K environ 80% des défauts d'irradiation.

Comme on le voit sur la figure 4.6-a, les courbes $\rho(T)$ avant l'irradiation (courbe ①) et après le recuit (courbe ③) sont très voisines et suivent à peu près une loi en $\rho = \rho_o \exp(Ea/kT)$ entre 100 K et 25 K environ, avec $Ea \simeq 6$ à 8 meV. Par contre après l'irradiation, la conductivité est pratiquement indépendante de la température jusqu'à 100 K environ. Elle augmente cependant, mais très lentement de 20 K à 100 K.

4.4.2 Irradiation par les neutrons rapides

4.4.2.1 Irradiation

Nous avons irradié à 21 K 3 échantillons monocristallins de SmS 4a, 4b et 4c. Les variations de leur résistivité avec la température ont été présentées au chapitre 2 sur la figure 2.3 : les 2 échantillons 4a et 4b sont très purs avec un rapport de résistivité $\rho_{20}/\rho_{300} \simeq 2.10^8$; l'échantillon 4c est un peu moins pur avec une saturation de la résistivité en dessous de 40 K et un rapport de résistivité $\rho_{20}/\rho_{300} \simeq 5.10^6$. Cette saturation est peut être due à des court-circuits de surface.

Les flux de neutrons instantanés étaient de 3.10^{12} n.r./cm^2.s pour les échantillons 4a et 4b et de $1,5.10^{12}$ n.r./cm^2.s pour l'échantillon 4c. Ils ont été irradiés pendant des temps correspondant à des concentrations totales de Sm déplacés (équation (15)) de $6,6.10^{-5}$ pour les échantillons 4a et 4b et de 4.10^{-4} pour l'échantillon 4c.

Sur la figure 4.7 nous avons tracé les variations de la conductivité en fonction du nombre C de Sm déplacés pour les 3 échantillons en échelle log-log. On voit que :

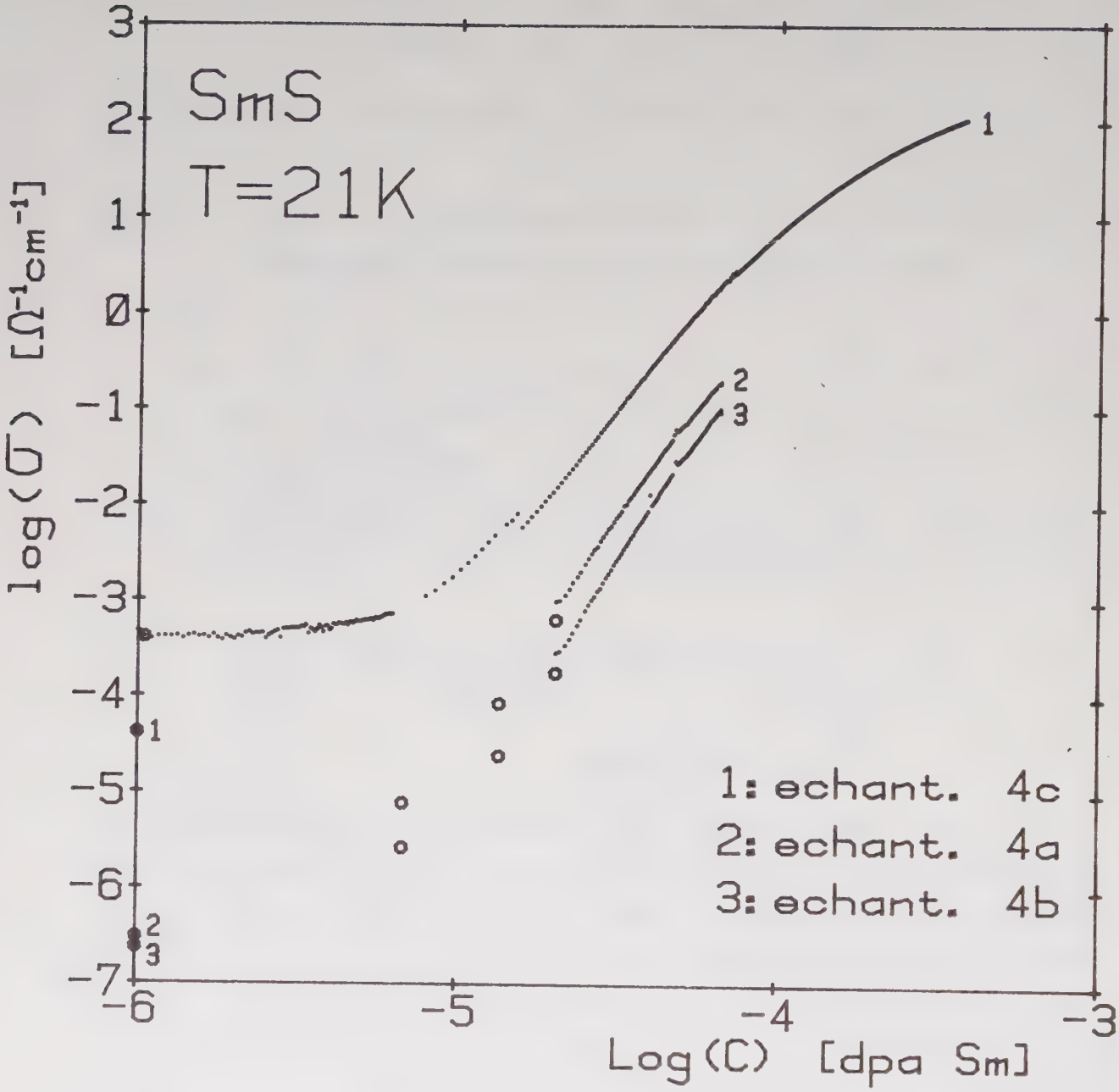


figure 4.7 : Conductivité σ en fonction de la concentration C de Sm déplacés en échelle log - log :

- ① - échantillon 4c
- ② - échantillon 4a
- ③ - échantillon 4b

Les ronds noirs sur l'axe Oy représentent les conductivités avant irradiation.

(i) - on distingue grossièrement trois plages de variations de la conductivité correspondant à $C < 10^{-5}$, $10^{-5} < C < 10^{-4}$, $C > 10^{-4}$,

(ii) - dans la première plage, $C < 10^{-5}$, la conductivité n'est pratiquement pas modifiée par l'irradiation,

(iii) - dans la 2ième plage, $10^{-5} < C < 10^{-4}$, la conductivité augmente très rapidement, σ varie à peu près comme C^5 : la conductivité est multipliée par un facteur 10^3 - 10^6 quand C passe de 10^{-5} à 10^{-4} ,

(iv) - dans la 3ième plage, $C > 10^{-4}$, la vitesse de croissance de la conductivité chute progressivement pour atteindre un régime où σ est sensiblement proportionnel à C en fin d'irradiation pour l'échantillon 4c (C final = 4.10^{-4} d.p.a. Sm).

4.4.2.2 Recuit

Les échantillons ont ensuite été recuits, le cycle thermique étant le suivant :

(i) - réchauffement lent jusqu'à 120 K et retour à 21 K : la conductivité n'a pas changé

(ii) - réchauffement lent de 20 K à 300 K, courbe ② figure 4.8

(iii) - refroidissement de 300 K à 20 K courbe ③ figure 4.8

Comme pour l'irradiation aux électrons on retrouve que les défauts créés sont stables jusqu'à 100 - 150 K environ. Ces défauts deviennent ensuite mobiles entre 150 K et 300 K et se recuisent presque complètement (c.f. courbe ③ figure 4.8), bien qu'on ne distingue sur la courbe ② aucun stade de recuit. On remarque qu'après le recuit à 300 K, la courbe de résistivité

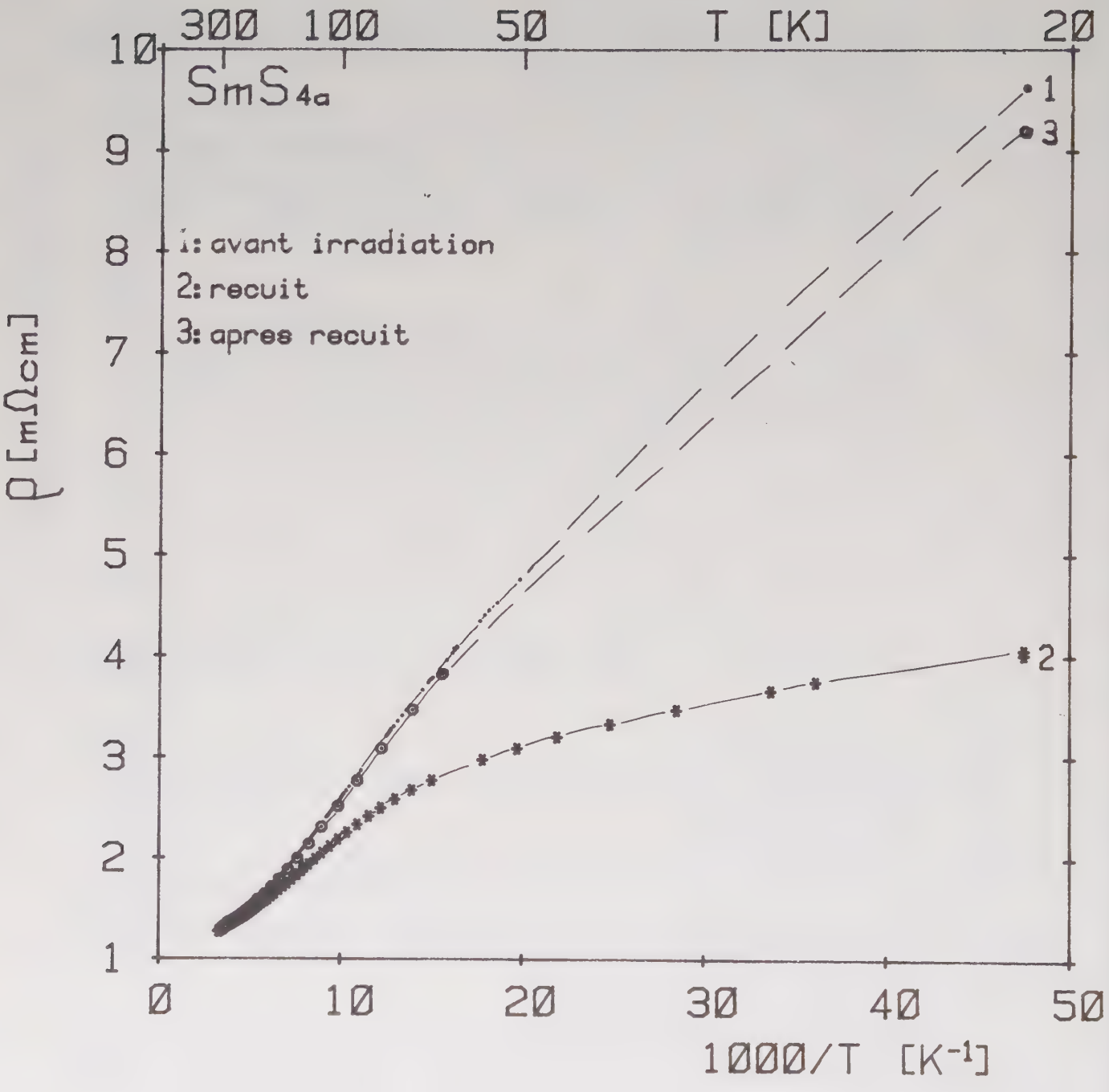


figure 4.8 : Recuit jusqu'à 300 K des défauts d'irradiation pour l'échantillon 4a :

- ① - avant irradiation
- ② - recuit
- ③ - après recuit.

en fonction de la température est pratiquement identique à celle avant irradiation et ne montre qu'une légère déviation à basse température indiquant qu'environ 90% de l'accroissement de la conductivité sous irradiation à 21 K est recuit à 300 K.

4.4.3 Interprétation - discussion

A partir de ces seules mesures de la conductivité électrique en fonction de la concentration de défauts Sm il ne nous est pas possible de donner une explication définitive de l'augmentation de la conductivité sous irradiation. Nous allons simplement indiquer un mécanisme possible basé sur l'idée simple que le samarium déplacé est en position interstitielle et est donc soumis à de fortes contraintes qui le font transiter vers l'état 3+ en libérant un électron.

La structure cristalline de SmS est une structure c.f.c. de type NaCl qui peut être vue comme un empilement de sphères ioniques, S^{2-} de rayon $r_s = 1{,}84$ Å et Sm^{2+} de rayon $r_{2+} = 1{,}14$ Å. En première approximation le samarium déplacé ne pourra occuper que les 2 positions suivantes :

(i) - un site lacunaire soufre préexistant dans l'échantillon non irradié

(ii) - la position interstitielle tétraédrique du réseau c.f.c. Sm, la position octaédrique étant déjà occupée par le soufre.

La situation (i) peut être raisonnablement écartée pour les 2 raisons suivantes : premièrement sa probabilité est au moins 100 fois plus faible que celle de la situation (ii) (on a au plus 1% de lacunes soufre préexistantes), deuxièmement vu le caractère ionique de SmS un tel défaut d'antistructure paraît assez peu probable et le samarium va certainement relaxer vers la position (ii).

On peut donc considérer que le samarium déplacé va occuper préférentiellement la position interstitielle tétraédrique.

Le volume disponible a un rayon r_t qui vaut $r_t = a\sqrt{3/4} - r_s$, où a est le paramètre cristallin de SmS, soit $r_t \simeq 0{,}74$ Å. Le rayon r_{2+} de Sm^{2+} est largement supérieur à r_t et donc l'interstitiel Sm^{2+} aura tout intérêt à transiter vers l'état 3+ en libérant un électron, $r_{3+} < r_{2+}$. r_{3+} (0,96 Å) est cependant encore supérieur à r_t, une pression va donc s'exercer

sur les 4 premiers voisins Sm et favoriser leur transition vers l'état 3+.

Cette idée simple d'interstitiel samarium dans l'état 3+ avec un électron partiellement délocalisé, basée sur des considérations de volume, a été confirmée ultérieurement d'un point de vue théorique par J.C. PARLEBAS et collaborateurs [139] qui ont étudié la structure électronique au voisinage d'un samarium interstitiel :

Dans leur modèle, le cristal parfait est représenté par une bande d non dégénérée et un état 4f non dégénéré (type 1s) localisé d'énergie ε_o^f. Le samarium interstitiel par un état 4f(1s) d'énergie ε_λ^f et un état d d'énergie ε_λ^d couplés aux premiers voisins Sm par des intégrales de transfert β^{fd} et β^{dd}. L'état ε_λ^d est initialement au milieu de la bande de conduction d et l'état ε_λ^f en ε_o^f. Les auteurs précités calculent alors par la méthode des fonctions de Green et la règle des déphasages de Friedel le nombre d'états déplacés et les densités d'état locales de symétrie f et de symétrie d au site λ.

Les principaux effets du couplage sont :

a - il apparaît un état liant d en dessous de la bande de conduction et un état antiliant d au dessus de la bande de conduction. Cet état liant d peut aisément être en dessous du niveau ε_o^f, de par la faible énergie de bande interdite ($\simeq$ 100 meV),

b - l'état ε_λ^f est alors repoussé au-dessus du niveau de Fermi E_F et donne soit un état localisé en dessous de la bande de conduction soit un état lié virtuel résonnant dans la bande

Ceci est représenté sur la figure 4.9. L'état ε_λ^f est au dessus du niveau de Fermi et donc inoccupé ; l'électron correspondant va se placer sur le niveau liant d extrait de la bande de conduction. On a délocalisation partielle de l'électron 4f du samarium interstitiel associée à la transition de celui-ci de l'état 2+ vers l'état 3+.

Des calculs plus réalistes prenant en compte la dégénérescence des états d sont en cours et semblent indiquer la possibilité d'une délocalisation des électrons 4f des premiers voisins Sm [140].

A partir de ce schéma très simple on peut expliquer qualitativement les courbes de conductivité en fonction de la concentration de défauts Sm. A chaque défaut est associé une transition $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e^-$, l'électron étant localisé sur un niveau d proche de la bande de conduction. A faible concentration de défauts C, $C < C_1 \simeq 10^{16} - 10^{17}$ cm^{-3} ($C_1 \simeq 10^{-6} - 10^{-5}$ d.p.a.

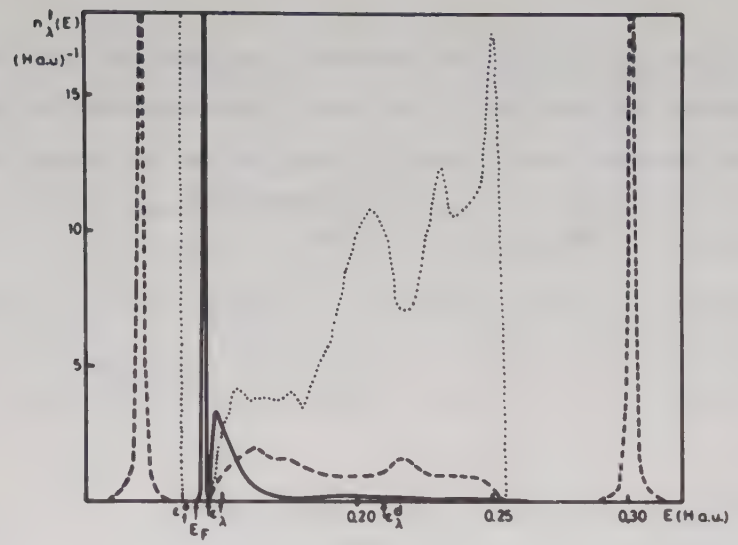


figure 4.9 : Densité d'état "ℓ" locales n_λ^ℓ (E) sur un site interstitiel λ :
- ——— - ℓ = f
- ------ - ℓ = d
- ..... - Densité d'état par Sm dans SmS semiconducteur.

Sm), ils ne participent donc pas à la conduction. Quand la concentration augmente, les niveaux ε_λ^d sont créés de plus en plus près de la bande de conduction à cause du champ électrostatique aléatoire créé par les défauts existants. Les fonctions d'onde des états localisés ε_λ^d commencent à se recouvrir et on a apparition de mécanismes nouveaux de conduction, par hopping entre 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} et 10^{18} - 10^{19} cm^{-3}. A plus haute concentration de défauts on aura soit apparition d'une bande d'impureté très proche de la bande de conduction soit délocalisation complète des électrons dans la bande de conduction.

Une telle description suppose une distribution homogène des défauts et doit donc mieux convenir pour l'irradiation aux électrons. D'après les courbes de conductivité σ en fonction de la concentration de défauts C, et en fonction de la température après l'irradiation, il semblerait qu'un régime de conduction métallique soit atteint à partir de 5.10^{18} cm^{-3} environ ($C \simeq 2$ à 4.10^{-4}). Pour une conduction par bande d'impureté on doit avoir une conductivité minimum σ_{min} qui s'écrit [141] :

$$\sigma_{min} = 0{,}05 . e^2 . \hbar / a$$

où a est la distance entre défauts, soit pour $C = 5.10^{18}$ cm^{-3}, une distance $a \simeq \left[(4\pi) / (3C) \right]^{1/3} \simeq 37 \mathring{A}$ et donc $\sigma_{min} \simeq 30\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, alors que

$\sigma(5.10^{18}\ cm^{-3}) \simeq$ quelques $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Ceci semble donc indiquer que au-delà de cette concentration de défauts les électrons sont complètement délocalisés dans la bande de conduction. On peut alors évaluer le nombre moyen d'électrons délocalisés par défaut à partir de $\sigma(C)$ dans la partie linéaire en supposant une mobilité μ constante de 10 cm^{-2} / (V.s) environ (c.f. chapitre 3). On a alors :

$$d\sigma/dC = 43.000\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}/(\text{d.p.a. Sm}) = e.\mu.dn/dC \text{ et donc}$$

$$dn/dC \simeq 2,7.10^{22} \left[e^-/cm^3 \right] /\text{d.p.a. Sm.}$$

soit

$$\boxed{dn/dC \simeq 1,4\ e^- \text{ par défaut}}$$

Un tel résultat paraît raisonnable mais nécessiterait d'être confirmé par d'autres mesures, comme une mesure de la constante de Hall en fonction de la concentration de défauts par exemple.

Dans le cas des irradiations aux neutrons si l'on tient compte de la répartition inhomogène des défauts (cascades de 500 et 100 déplacements), une description différente peut être envisagée : les cascades forment des inclusions conductrices dans lesquelles l'ensemble des samariums est devenu 3+, incluses dans une matrice isolante. La brusque augmentation de la conductivité entre $10^{16-17}\ cm^{-3}$ et $10^{18-19}\ cm^{-3}$ correspond alors au seuil de percolation entre les différentes zones endommagées.

4.4.4 Conclusion

Le modèle très simple que nous avons présenté et qui est basé sur les transitions locales $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$ au voisinage des interstitiels samarium nous a permis de décrire qualitativement les phénomènes observés. Ce n'est cependant qu'une hypothèse qui mériterait d'être vérifiée (ou infirmée) par des mesures physiques différentes ; il faudrait en particulier déterminer quel est le rôle joué par la lacune samarium qui a été négligée ici. Par des considérations très simples, purement électrostatiques, il semblerait qu'elle aussi soit susceptible de favoriser des transitions locales $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$ comme dans les composés LnB_6 [102] pour compenser la charge 2- effective de la lacune.

Pour finir soulignons que ces défauts ne sont stables que jusqu'à 150 K environ, ce qui confirme donc que les défauts responsables du niveau N_d, ε_d, présent dans SmS avant irradiation sont des défauts complexes différents de ceux-ci (c.f.chapitre 3).

4.5 EFFET DE L'IRRADIATION PAR LES NEUTRONS RAPIDES SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE $Sm\ S_{1-x}\ P_x$ ($x \leqslant 4\%$)

4.5.1 Irradiation

Différents échantillons monocristallins de $Sm\ S_{1-x}\ P_x$ de compositions nominales 1%, 3% et 4% ont été irradiés avec des neutrons rapides à 21 K en même temps que l'échantillon 4c de SmS (c.f.§ 4.4). Les 4 échantillons monocristallins de composition 1% dont les variations de la conductivité en fonction de la température ont été présentées au chapitre 2 (figure 2.6) ont eté irradiés séparément jusqu'à une dose intégrée de 2.10^{17} neutrons rapides par cm^2. Les résultats sont présentés sur les figures 4.10, 4.11 et 4.12.

Mis à part l'échantillon contenant 4% les résultats sont très voisins de ceux obtenus pour SmS, les effets étant de moins en moins prononcés quand la concentration en phosphore et donc la conductivité augmente. Pour l' échantillon contenant 4% de phosphore, la conductivité augmente au début et décroît ensuite. Cette décroissance correspond à une augmentation linéaire de la résistivité. La résistivité minimum ρ_m = 333 mΩcm correspond à une concentration de dpa Sm de 7.10^{-5} environ. Le taux d'accroissement linéaire de la résistivité au delà de cette concentration est de 450 mΩcm/d.p.a. Sm.

4.5.2 Recuit

Les échantillons $Sm\ S_{0,99}\ P_{0,01}$ ont subi un cycle de recuit identique à celui de SmS :

a - réchauffement lent jusqu'à 110 K et retour à 21 K. La conductivité à 21 K n'a pas changé.

b - réchauffement lent jusqu'à 300 K (courbe ③ figure 4.13)

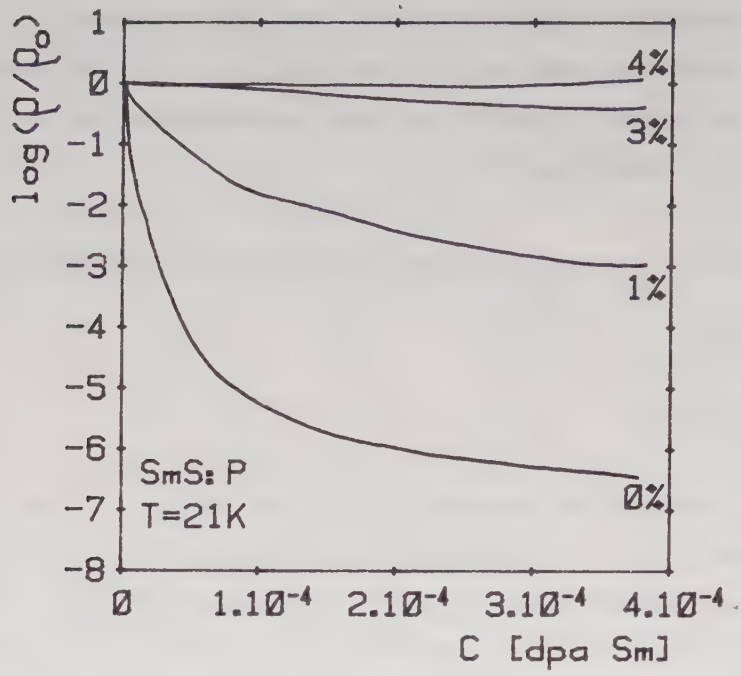


figure 4.10 : Logarithme de la résistivité ρ rapportée à sa valeur avant irradiation à 21 K, ρ_o en fonction de la concentration de d.p.a. Sm.

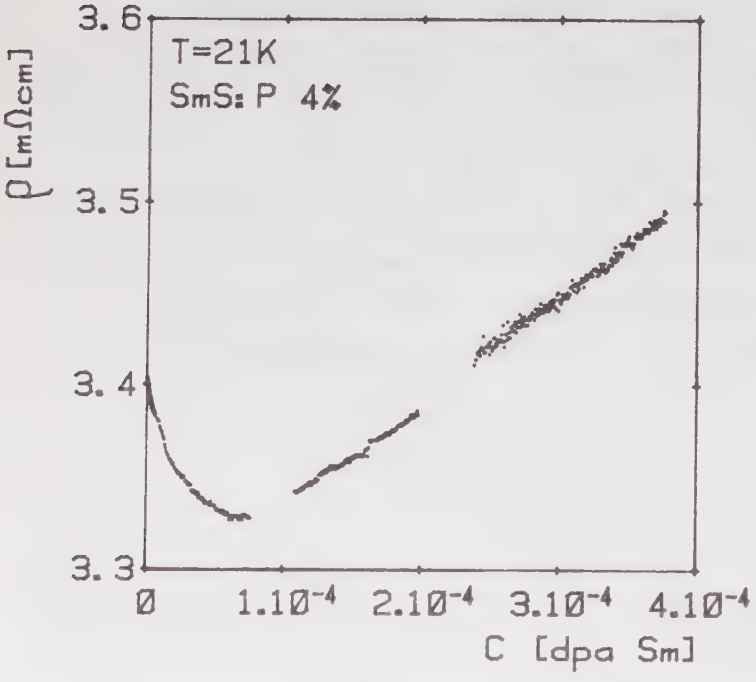


figure 4.11 : Variation de la résistivité ρ en fonction de la concentration de d.p.a. Sm pour $SmS_{0,96}P_{0,04}$ à 21 K.

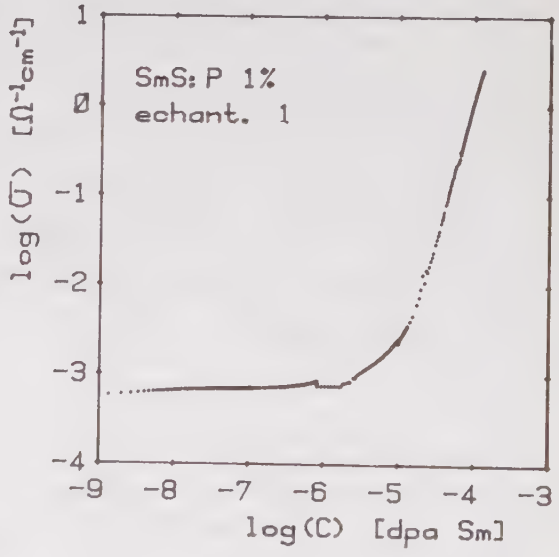


figure 4.12 : Variations de la conductivité de $SmS_{0,99}P_{0,01}$ (échantillon 1 fig. 2.6), à 21 K (en échelle Log, Log).

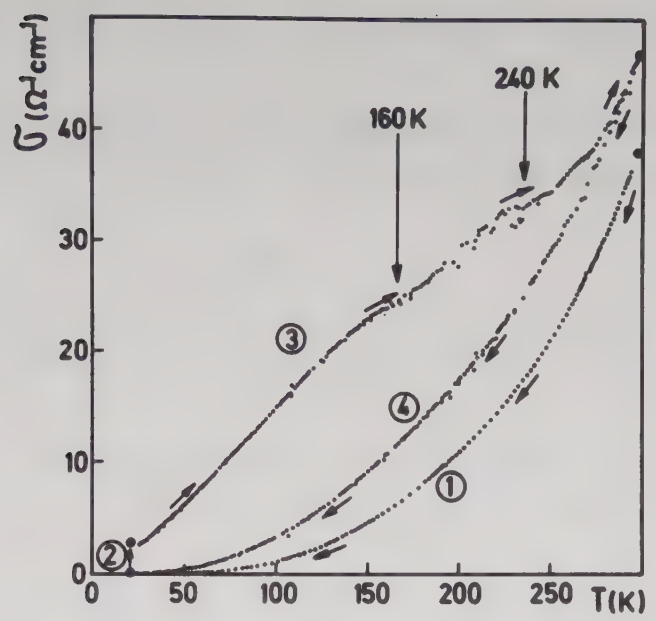


figure 4.13 : Conductivité en fonction de la température pour l'échantillon ① de $SmS_{0,99}P_{0,01}$: - ① - avant irradiation - ② - irradiation - ③ - après irradiation - ④ - après irradiation et recuit.

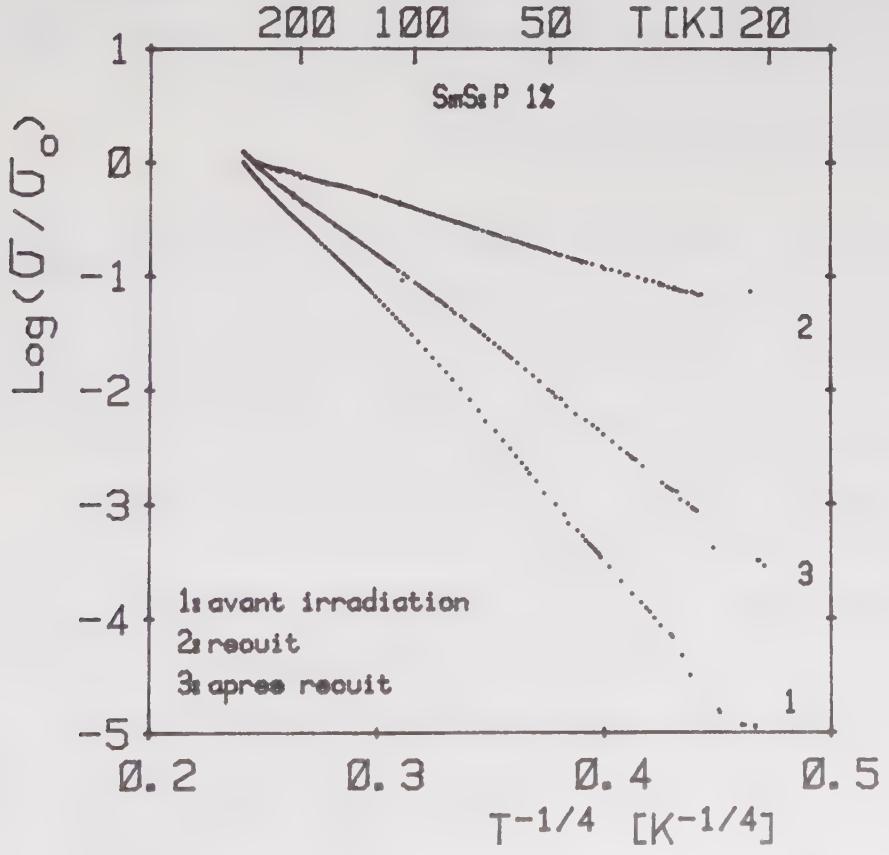


figure 4.14 : Logarithme de la conductivité en fonction de $T^{-1/4}$ pour le même échantillon $SmS_{0,99}P_{0,01}$ que la figure 4.13.

c - retour à 21 K (courbe ④ figure 4.13).

Les courbes $\sigma(T)$ avant irradiation, après irradiation et après irradiation et recuit sont présentées pour un des Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$ sur les figures 4.13 et 4.14. On note que :

i - comme pour SmS les défauts créés sont stables jusqu'à 150 K environ et on distingue 2 stades de recuit à 160 K et 240 K environ

ii - contrairement à SmS seulement 60% de l'accroissement de conductivité à 21 K est restauré après un recuit à 300 K

iii - le mécanisme de conduction pour $T < 100$ K est le même avant irradiation, après irradiation et après recuit (figure 4.14).

Pour l'échantillon Sm $S_{0,97}$ $P_{0,03}$ nous ne pouvons rien dire car les mesures n'ont pu être faites par suite de la rupture d'un des contacts électriques. Pour l'échantillon Sm $S_{0,96}$ $P_{0,04}$ la courbe de conductivité après recuit est identique à celle avant irradiation et il semblerait que la résistivité initiale soit complètement restaurée après un recuit à 300 K.

4.5.3 Interprétation - discussion

La similitude des résultats observés ici par rapport à ce qui a été vu dans SmS incite à penser que ici aussi seul le samarium est déplacé de manière stable à 21 K. Les résultats s'interprètent donc qualitativement comme pour SmS Deux différences sont quand même à souligner, la première relative à Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$ et la deuxième relative à Sm $S_{0,96}$ $P_{0,04}$.

4.5.3.1 Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$

i - comme on l'a vu la restauration des défauts est moins importante dans Sm $S_{0,99}$ $P_{0,01}$ que dans SmS Ceci s'explique tres bien de par la présence des amas superparamagnétiques autour de chaque phosphore qui sont des pièges pour le défaut mobile au dessous de 300 K, et qui limiteraient donc les recombinaisons lacune-interstitiel

ii - les mécanismes de transport sont identiques avant et après irradiation, ce qui confirme à notre avis que les défauts créés ont un

effet similaire aux phosphores de substitution, transitions locales $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e^-$ et que l'accroissement de conductivité observé dans SmS après irradiation résulte bien d'un mécanisme de transport nouveau par "hopping" dans SmS.

4.5.3.2 $Sm\,S_{0,96}\,P_{0,04}$

Comme on l'a vu, aux défauts Sm créés par l'irradiation sont associées des transitions locales $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e^-$. Or dans $Sm\,S_{0,96}\,P_{0,04}$, dès le départ ≃ 20% des samariums sont déjà dans l'état 3+ et on est très proche de la transition vers l'état de valence intermédiaire.

Les valeurs de la résistivité, de l'ordre de 3 mΩcm, restent supérieures d'un ordre de grandeur à celles observées dans la phase de valence intermédiaire, ρ ≃ 100 à 200 μΩcm dans $Sm\,S_{0,92}\,P_{0,08}$ et $Sm\,S_{0,90}\,As_{0,10}$ [45] ; il est donc peu probable que l'échantillon ait transité vers l'état de valence intermédiaire.

La présence de 20% de samariums 3+ dans l'échantillon dès avant l'irradiation est telle que l'on n'arrive plus à faire efficacement des transitions 2+ → 3+. On est d'autre part très proche du seuil de percolation (≃ 20% Sm^{3+}). Les variations observées de la résistivité en fonction de la concentration de défauts résultent alors de la compétition entre les transitions 2+ → 3+ et l'augmentation du nombre de centres diffuseurs.

4.6 EFFET DE L'IRRADIATION PAR LES NEUTRONS RAPIDES SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE SmB_6

Le caractère intrinsèque de l'accroissement de résistivité de $Sm\,B_6$ à basse température a longtemps été controversé. Certains auteurs attribuent en effet cet accroissement de la résistivité à une localisation d'Anderson liée à la présence de défauts [102] et non pas à un "gap" d'hybridation intrinsèque fd. Nous avons donc irradié avec des neutrons rapides à basse température (21 K) un échantillon monocristallin de SmB_6 pour voir comment les défauts d'irradiation modifiaient la résistivité électrique de SmB_6.

Cet échantillon monocristallin a été irradié simultanément avec l'échantillon 4c SmS (c.f. § 4.4). Sa résistivité ρ_o avant irradiation à 21 K était de 1,96 mΩcm avec un rapport de résistivité ρ_{20}/ρ_{300} de 9,5 qui indique que nous avions un échantillon de bonne qualité.

Les concentrations finales de défauts sont de l'ordre de

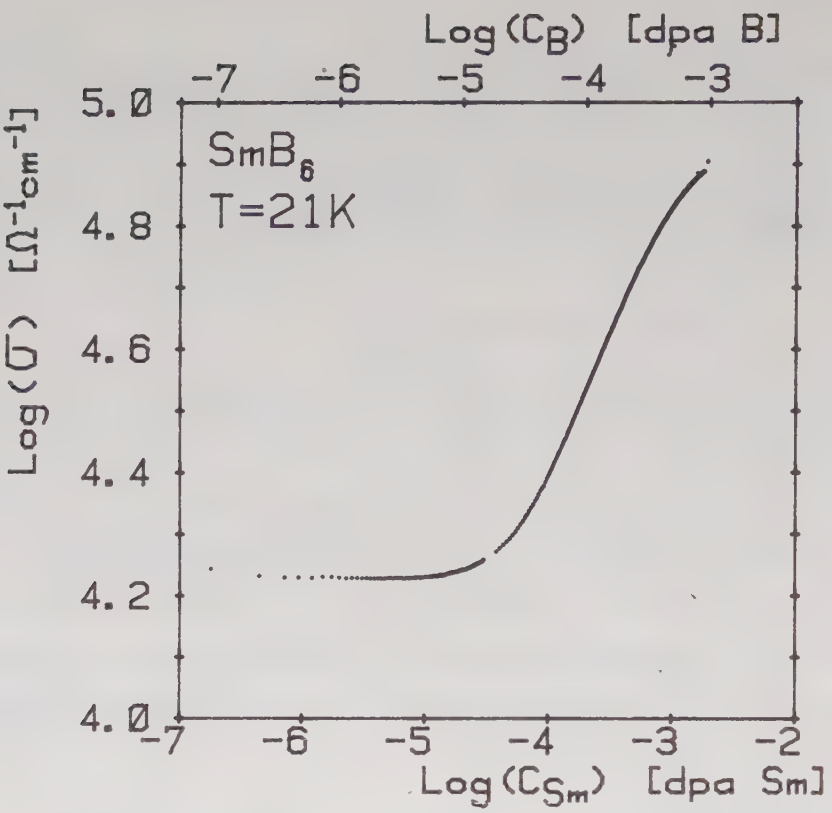


figure 4.15 : Logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la concentration de défauts, pour SmB_6, T = 21 K. C_{Sm} = concentration de défaut Sm, C_B = concentration de défaut Bore.

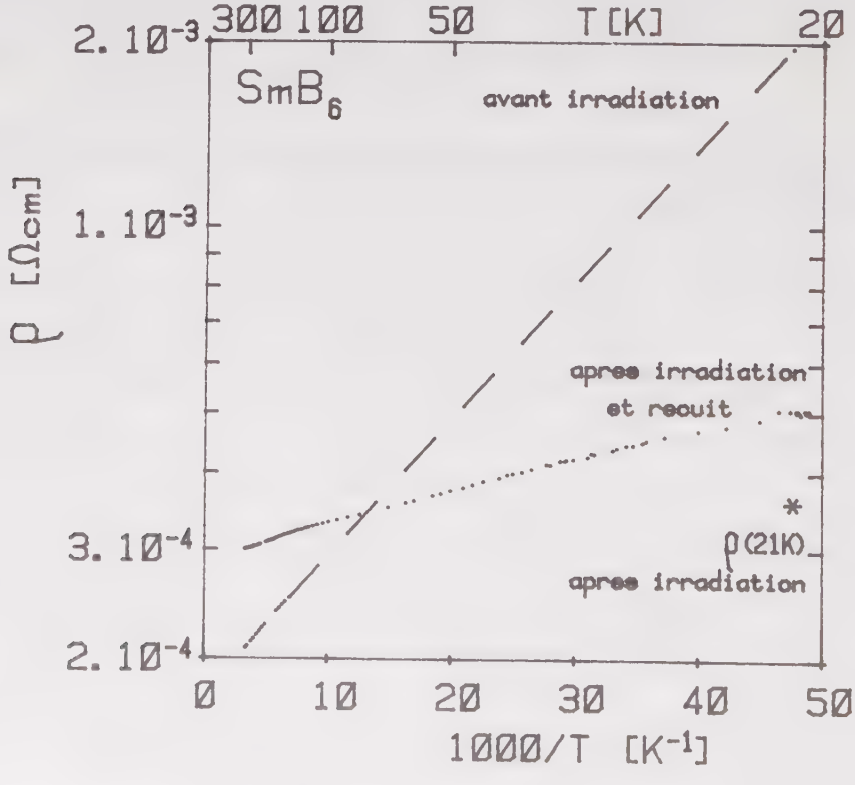


figure 4.16 : Logarithme de la résistivité en fonction de la température (* - résistivité à la fin de l'irradiation).

$2\ 10^{-3}$ d.p.a. Sm et 10^{-3} d.p.a. B, en prenant comme énergies seuil de déplacement $E_d^{Sm} = E_d^B = 20$ eV dans SmB_6 (c.f.annexe 4).

Comme on peut le voir sur la figure 4.15, la résistivité ρ diminue avec la concentration de défauts. Ses variations sont semblables à celles de SmS et $Sm\ S_{1-x}P_x$, avec 3 plages de variations de ρ. La résistivité à la fin de l'irradiation à 21 K n'est plus que de 0,36 mΩcm.

Apres un recuit à 300 K on n'a restauré que 20% de l'accroissement de la conductivité à 21 K (figure 4.16).

Il apparaît donc que les défauts d'irradiation réduisent considérablement l'accroissement de résistivité à basse température dans SmB_6. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par KASUYA et al [103]: la remontée de résistivité ρ à basse température diminue avec la concentration de lacunes de Sm et confirme que cette remontée de ρ à basse température est intrinsèque.

On note également que les défauts d'irradiation augmentent la résistivité à 300 K (figure 4.16). Ceci est en accord avec un comportement métallique résultant de la faible valeur du "gap" comparée à la température. Comme on n'a recuit que 20% des défauts d'irradiation après le recuit à 300 K on peut même estimer à partir des résistivités à 300 K avant irradiation ρ_1 et après irradiation et recuit ρ_2, et du nombre de défauts la résistivité spécifique ρ_S du défaut moyen dans SmB_6

$\Delta\rho(300K) = \rho_2 - \rho_1 = \rho_S(C_{Sm} + C_B)$ soit

$$\rho_S \simeq \frac{300 - 208}{3\ 10^{-3}} \simeq 30\ 000\ \mu\Omega cm/d.p.a.$$

$$\rho \simeq 300\ \mu\Omega cm/\ \%\ at.$$

Cette valeur est grande comparée à celle d'un métal normal (ρ_S (Cu) ≃ 2 μΩcm/% at) et indique que le pouvoir diffuseur des défauts d'irradiation est très grand dans SmB_6.

4.7 CONCLUSION

Nous avons montré tout au long de ce chapitre que les défauts pouvaient avoir une influence considérable sur les propriétés de transport des composés de valence instable.

Cette étude est bien sûr incomplète et doit être considérée comme un premier débroussaillage du sujet. Les insuffisances majeures

résultent de l'étude d'une seule propriété physique, à savoir la conductivité électrique. Les résultats obtenus devront être complétés par des mesures physiques différentes comme la constante de Hall par exemple. Plus particulièrement nous songeons à des mesures à très faible concentration de défauts qui pourraient permettre de situer le niveau liant ε_λ^d associé à l'interstitiel Sm par rapport à la bande de conduction et son degré éventuel de compensation par d'autres niveaux plus profonds associés aux défauts d'irradiation. Une étude des variations de la conductivité et de la constante de Hall en fonction de la température pour des concentrations croissantes de défauts permettrait de préciser les mécanismes de conduction nouveaux apparaissant à forte concentration de défauts ("hopping", conduction par bande d'impureté ou délocalisation complète des électrons dans la bande de conduction). Le rôle de la lacune de samarium devrait par ailleurs être précisé.

Nous avons cependant établi un certain nombre de résultats nouveaux. L'énergie seuil de déplacement du samarium dans SmS a été trouvée égale à 20 ± 2 eV. Ceci nous a permis d'associer les effets observés aux défauts samarium (lacunes et interstitiels). Nous avons montré que l'un au moins de ces 2 défauts, probablement l'interstitiel était mobile entre 150 K et 300 K et se recuisait en 3 stades à 170 K, 215 K et 250 K environ. Ces stades de recuit correspondent principalement dans SmS à une recombinaison de l'interstitiel avec la lacune (restauration quasi complète de la résistivité après recuit à 300 K).

Tout ceci suppose bien sûr que le soufre (lacune ou soufre déplacé) est mobile à 21 K. Des mesures à plus basse température permettraient peut être de vérifier cette hypothèse et de déterminer le seuil de déplacement du soufre.

Enfin, en utilisant un modèle simple basé sur la délocalisation partielle des électrons 4f des samariums interstitiels (et peut être de leurs premiers voisins Sm) correspondant à des transitions locales $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + e^-$ nous avons pu expliquer qualitativement les augmentations de la conductivité avec la concentration de défauts d'irradiation. Dans le cas de SmB_6 ceci confirme à notre avis le caractère intrinsèque de la remontée de résistivité à basse température dans SmB_6 et donc l'existence d'un gap d'énergie dans ce composé.

Cette étude des défauts d'irradiation s'inscrit dans le cadre

d'une étude plus large des défauts d'irradiation dans les composés polyatomiques entreprise depuis quelques années dans notre laboratoire. Nous présentons en annexe 5, les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de cette étude sur les monocarbures de métaux de transitions, T_iC et T_aC_{1-x} qui comme SmS sont composés d'un élément lourd et d'un élément léger et qui ont la même structure NaCl.

CONCLUSION

Ce travail constitue la première étude extensive des propriétés de transport de SmS "quasi-stoechiométrique" en fonction de la température, de la pression, du champ magnétique et de la concentration de défauts. Nous avons obtenu une quantité considérable de résultats expérimentaux à partir desquels nous avons pu aller au delà d'une simple description qualitative des propriétés de transport de SmS tout au moins dans sa phase semiconductrice.

Il est apparu en particulier que l'énergie ($-\varepsilon_f$) nécessaire pour délocaliser un électron 4f augmentait considérablement avec la température et était de l'ordre de 250 meV à 300 K et ceci aussi bien dans un modèle intrinsèque que dans un modèle extrinsèque.

Dans cette phase semiconductrice de SmS, la forte augmentation du nombre de porteurs avec la pression et la magnétorésistance négative gigantesque observées nous ont permis de conclure au caractère extrinsèque de ces propriétés de transport pour $T < 300$ K et $P < 5$ à 6 kbar.

Les résultats ont alors été interprétés quantitativement dans un modèle extrinsèque avec un niveau d'impureté ε_d, de densité de l'ordre de 10^{20} cm^{-3}. Dans le cadre de ce modèle nous avons pu préciser la position et les vitesses de déplacement avec la pression et la température des niveaux intrinsèque 4f, ε_f, et extrinsèque ε_d.

La densité élevée du niveau extrinsèque, son fort coefficient de pression et les variations très fortes de la magnétorésistance négative suggèrent qu'il correspond à un défaut complexe faisant intervenir plusieurs ions samarium par leurs niveaux 4f. Comme nous l'avons souligné au chapitre 3, la validité de ce modèle est limitée en particulier au niveau des résultats quantitatifs, et elle ne pourra être jugée que par l'application du modèle à d'autres propriétés de transport. Une étude microscopique de ce défaut (R.P.E. par exemple) nous paraît particulièrement souhaitable pour essayer de déterminer ses propriétés magnétiques et son degré de dégénérescence.

Le diagramme de phase pour la transition électronique de SmS avec la pression a été déterminé pour la première fois en dessous de 300 K. La forme en ζ de

ce diagramme est en accord avec les différentes descriptions théoriques de la transition de phase. Le caractère extrinsèque des propriétés de transport suggère cependant que pour un SmS parfaitement stoechiométrique et sans défauts, la forme en ζ du diagramme serait moins prononcée et que la transition aurait lieu à des pressions plus faibles que celles expérimentalement mesurées en dessous de 300 K.

Nous avons mesuré pour la première fois la constante de Hall dans la phase effondrée haute pression de SmS en fonction de la température et de la pression. Les résultats que nous avons obtenus suggèrent fortement que, comme pour SmB_6 et TmSe, l'état fondamental HIV de SmS est un état isolant résultant de l'ouverture d'un faible gap d'hybridation f-d. Les saturations de R_H et de ρ, et la forte chaleur spécifique observées à très basse température seraient alors extrinsèques liées au même défaut observé dans la phase semiconductrice .

Nous avons de plus montré, conjointement avec d'autres laboratoires que cette phase HIV ne s'étendait que jusqu'à 20 kbar, pression à laquelle on observe une transition brutale vers un régime métallique avec une diffusion de type Kondo où l'ion Sm serait proche de l'état 3+.

L'ensemble de ces résultats sur la phase effondrée de SmS mériterait d'être prolongé par d'autres mesures physiques, en particulier par une étude de ces mêmes propriétés en fonction de l'écart à la stoechiométrie et par des mesures plus directes de l'état de valence de l'ion Sm (seuil d'absorption X en fonction de la pression).

L'utilisation de l'irradiation nous a permis de montrer que les défauts ponctuels, même en très faibles concentrations ($C < 10^{-3}$) par rapport aux défauts de stoechiométrie ou de substitution ($C \simeq 1$ % minimum) modifiaient considérablement les propriétés de transport de ces composés de valence instable. Cette étude systématique de l'influence des défauts en faibles concentrations sur les propriétés de transport de composés de valence instable est la première à notre connaissance.

La détermination de l'énergie seuil de déplacement de Sm dans SmS nous a permis d'associer les effets observés aux défauts samarium (interstitiels et lacunes). Nous avons montré que l'un au moins de ces deux défauts était mobile en dessous de 300 K, probablement l'interstitiel. Ceci confirme à notre avis que le défaut responsable

de la conduction dans SmS en dessous de 300 K est un défaut complexe et pas un simple interstitiel Sm. Enfin en utilisant un modèle simple basé sur la délocalisation partielle des électrons 4f des samariums interstitiels nous avons pu expliquer qualitativement les augmentations de la conductivité avec la concentration C de défauts dans SmS et $SmS_{1-x}P_x$.

Il est également apparu que SmB_6 avait un comportement métallique à haute température vis-à-vis des défauts d'irradiation (ρ augmente avec C), alors qu'à basse température le comportement est totalement différent, avec une conductivité qui augmente avec la concentration de défauts. Ces résultats confirment qu'il existe un faible gap intrinsèque à basse température dans SmB_6.

Malgré son caractère préliminaire et incomplet cette étude des défauts d'irradiation a donné des résultats intéressants et prometteurs et il paraît souhaitable que ces expériences soient poursuivies dans le sens indiqué au chapitre 4.

ANNEXE 1

CALCUL DU NOMBRE n_f D'IONS SAMARIUM NON IONISES ($ETAT\ Sm^{2+}$)

Soient E_i^o et g_i^o les énergies et les degrés de dégénérescence des états propres de la couche $4f^6$ de l'ion Sm^{2+} (avec E croissant avec i), et E_i^1 et g_i^1 ces mêmes grandeurs pour la couche $4f^5$ de l'ion Sm^{3+}. Les fonctions de partition correspondantes pour un ion Sm^{2+} et un ion Sm^{3+} s'écrivent :

$$Z_o = \sum_{i=o} g_i^o \exp(-E_i^o/kT)$$

et

$$Z_1 = \sum_{i=o} g_i^1 \exp(-E_i^1/kT)$$

Soit alors N_f le nombre d'ions Sm par unité de volume et soit n_f le nombre d'ions Sm non ionisés (Sm^{2+}). L'énergie libre totale par unité de volume des couches 4f s'écrit alors :

$$F = -kT \{ \ln [N_f!/n_f!\,(N_f-n_f)!] + n_f \ln Z_o + (N_f-n_f)\ln Z_1 \}$$

où le premier terme correspond à l'entropie de configuration.

La variation d'énergie libre des couches 4f correspondant à une transition $Sm^{3+} + \bar{e}_{conduction} \rightarrow Sm^{2+}$ s'écrit $\partial F/\partial n_f$ et est égale au potentiel chimique μ. Soit en utilisant la formule de Stirling :

$$kT [\ln n_f - \ln (N_f-n_f) - \ln (Z_o/Z_1)] = \mu$$

et donc :

$$n_f = \frac{N_f}{1+(Z_1/Z_o) \exp(-\mu/kT)}$$

Soit encore avec E^o = énergie de l'état fondamental Sm^{2+} (dégénérescence $g^o = 1$) et E^1 = énergie de l'état fondamental Sm^{3+} (dégénérescence $g^1 = 2$) :

$$n_f = \frac{N_f}{1+G \exp\left[(\varepsilon_f - \mu)/kT\right]}$$

où $\varepsilon_f = E^o - E^1 = E\,(4f^6,\ ^7F_o) - E\,(4f^5 5d^1,\ ^6H_{5/2},\ \Gamma_7)$

et

$$G = \frac{g^1 + \sum_{i=1} g_i^1 \exp\left[(E^1 - E_i^1)/kT\right]}{g^o + \sum_{i=1} g_i^o \exp\left[(E^o - E_i^o)/kT\right]}$$

En se limittant à l'état fondamental et au premier état excité de chacun des ions Sm^{2+} et Sm^{3+} on obtient alors pour G :

$$G = \frac{2+4 \exp - (\Delta_2/kT)}{1+3 \exp - (\Delta_1/kT)}$$

avec (c.f. chap. 1) :

$\Delta_1 = E_1^o - E^o = E\,(4f^6, ^7F_1) - E\,(4f^6,\ ^7F_o) = 36$ meV $\quad (g_1^o = 3)$

$\Delta_2 = E_1^1 - E^1 = E\,(4f^5, ^6H_{5/2}, \Gamma 8) - E\,(4f^5, ^6H_{5/2}, \Gamma 7) = 13$ meV $\quad (g_1^1 = 4)$

ANNEXE 2

COURBES THEORIQUES $R_H(P)$ DE SmS A DIFFERENTES TEMPERATURES COMPAREES AUX COURBES EXPERIMENTALES (modèle extrinsèque complet du § 3.3.3.1)

Les paramètres utilisés pour ces calculs sont ceux trouvés par l'ajustement de la courbe $R_H(P)$ à 77 K (figure 3.29) :

$N_a = 0$
$N_d = 1{,}05 \cdot 10^{20}\ cm^{-3}$
$N_f = 1{,}88 \cdot 10^{22}\ cm^{-3}$
$\varepsilon_d = -63$ meV
$d\varepsilon_d/dP = 24$ meV/kbar
$d\varepsilon_f/dP = 16{,}2$ meV/kbar

Pour chaque température T, $\varepsilon_f(T)$ est donné par la courbe de la figure 3.30 :

- * - points expérimentaux
- ——— - courbe théorique calculée.

figure A2.1 : T = 300K , ε_f = -246 meV
figure A2.2 : T = 210,5K , ε_f = -171 meV
figure A2.3 : T = 174K , ε_f = -146 meV
figure A2.4 : T = 109K , ε_f = -113 meV
figure A2.5 : T = 93K , ε_f = -107 meV
figure A2.6 : T = 84K , ε_f = -104 meV
figure A2.7 : T = 74K , ε_f = -100 meV
figure A2.8 : T = 63K , ε_f = - 99 meV
figure A2.9 : Ensemble des courbes théoriques précédentes.

figure A2.1 :

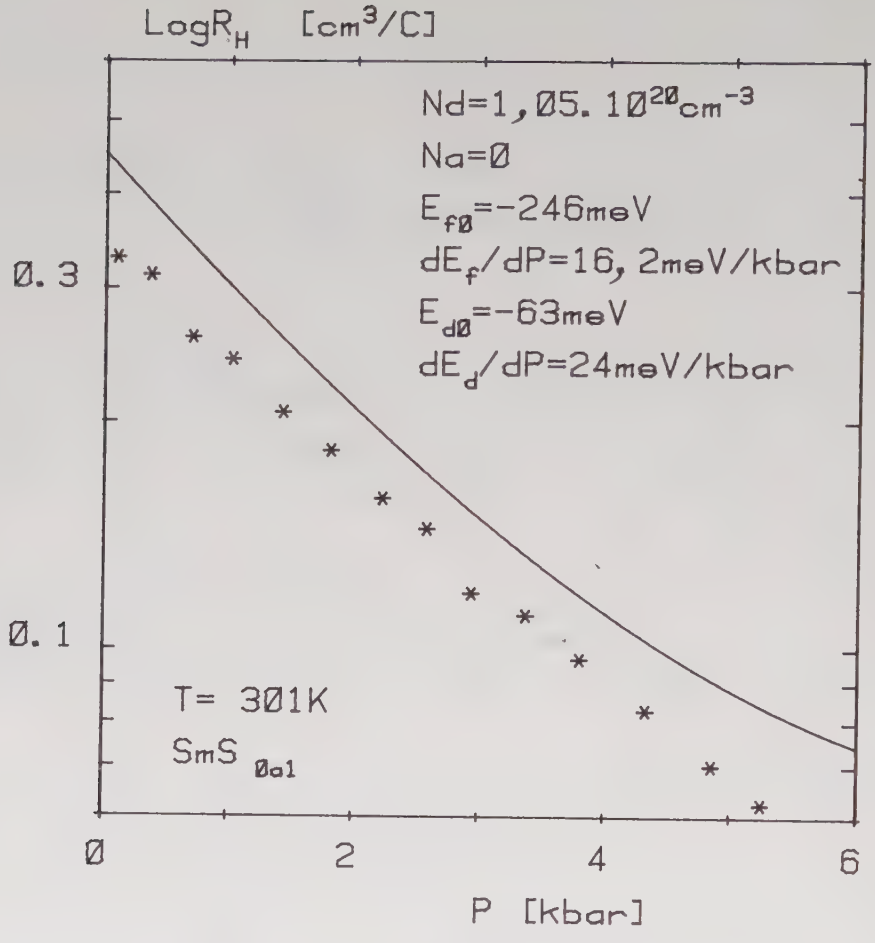
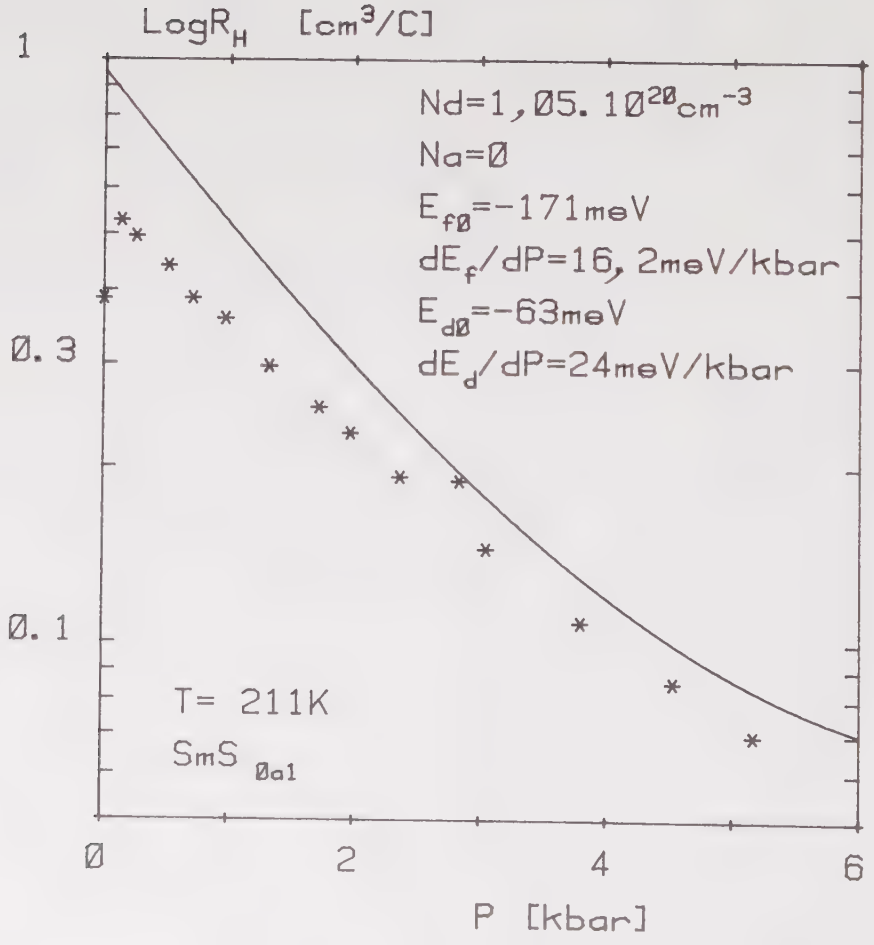


figure A2.2 :



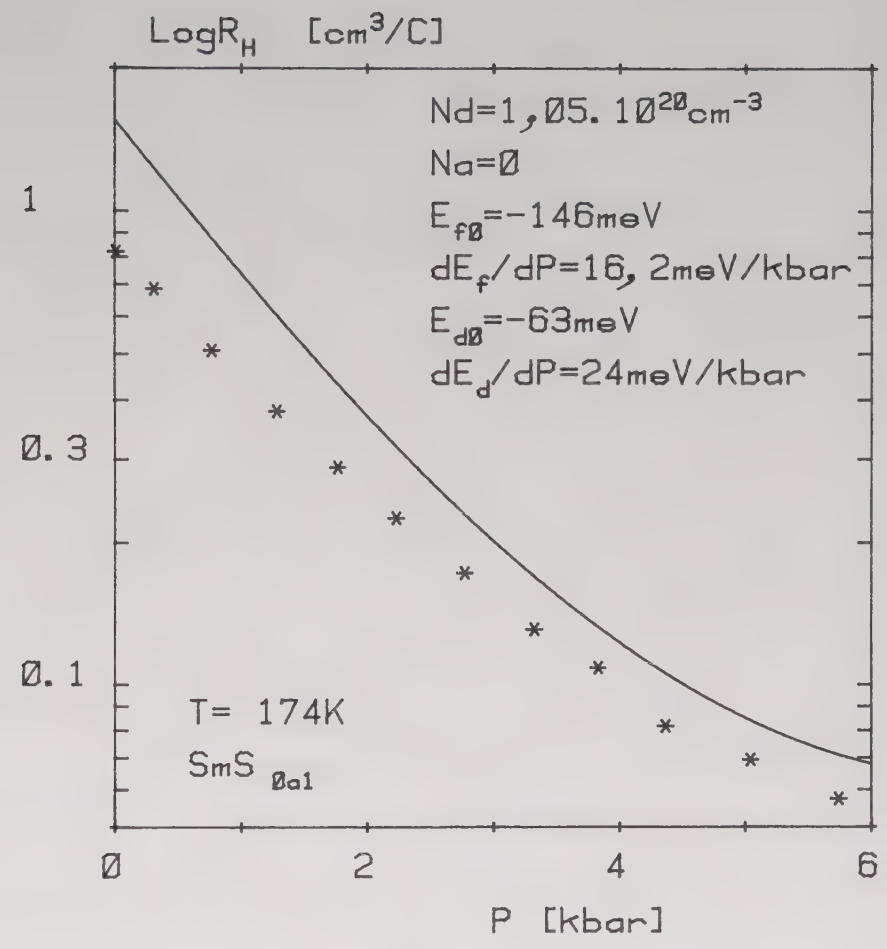


figure A2.3 :

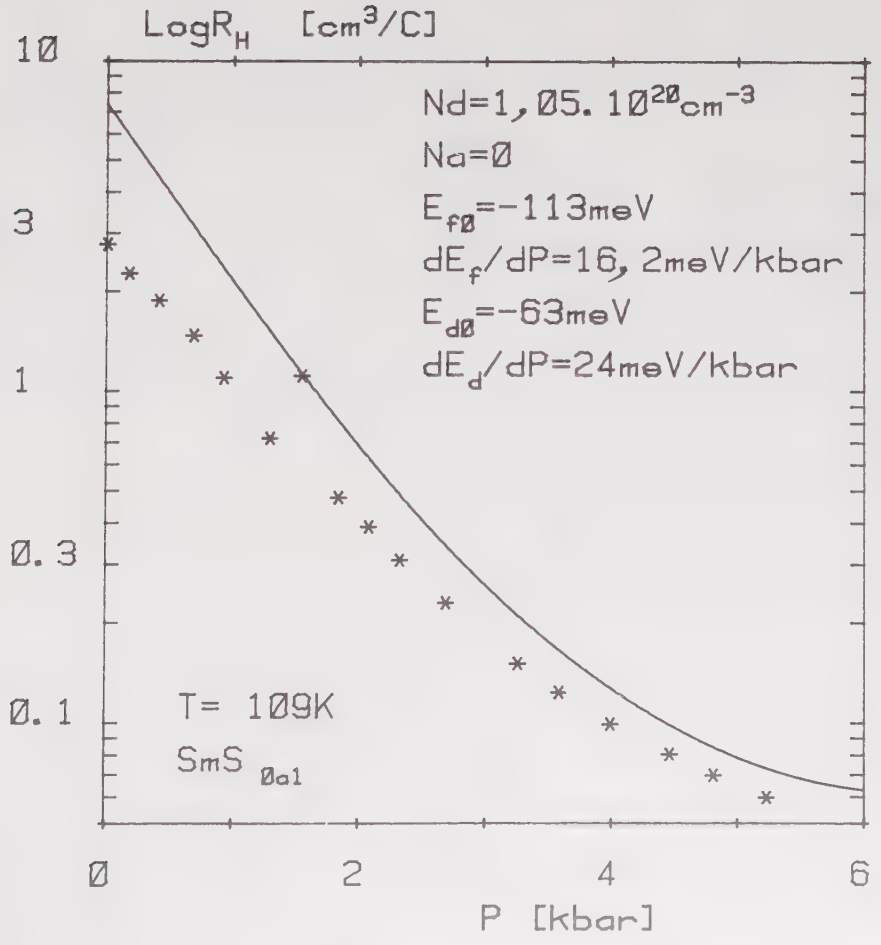


figure A2.4 :

figure A2.5 :

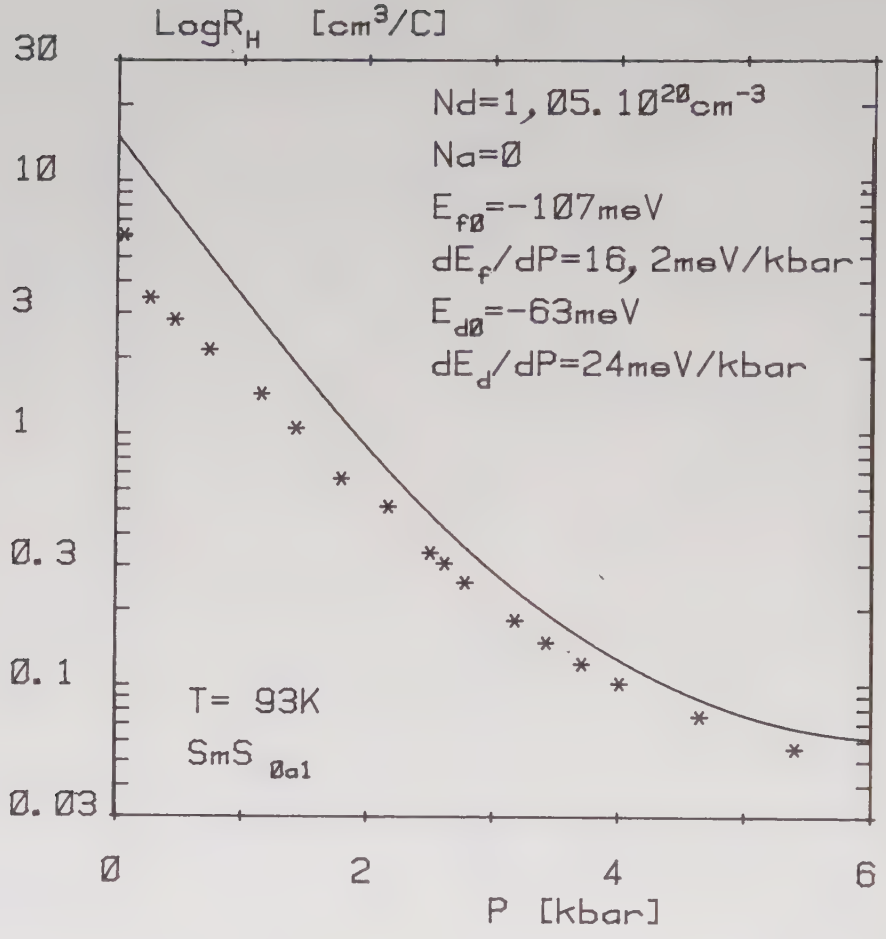


figure A2.6 :

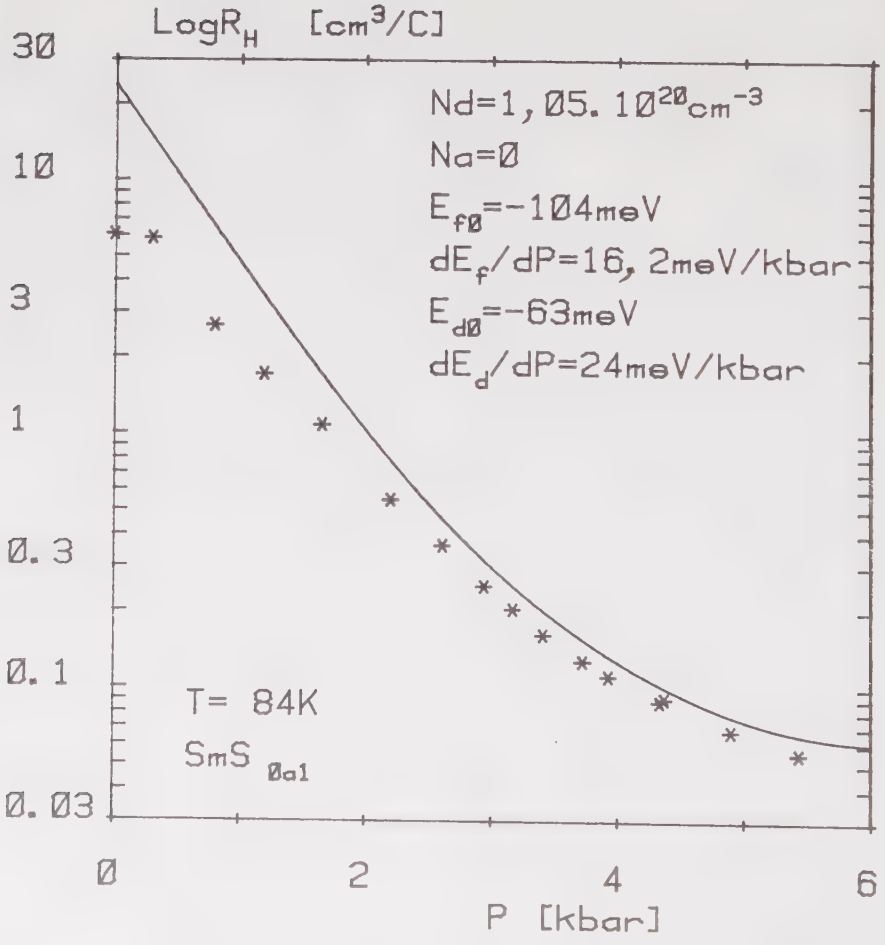


figure A2.7 :

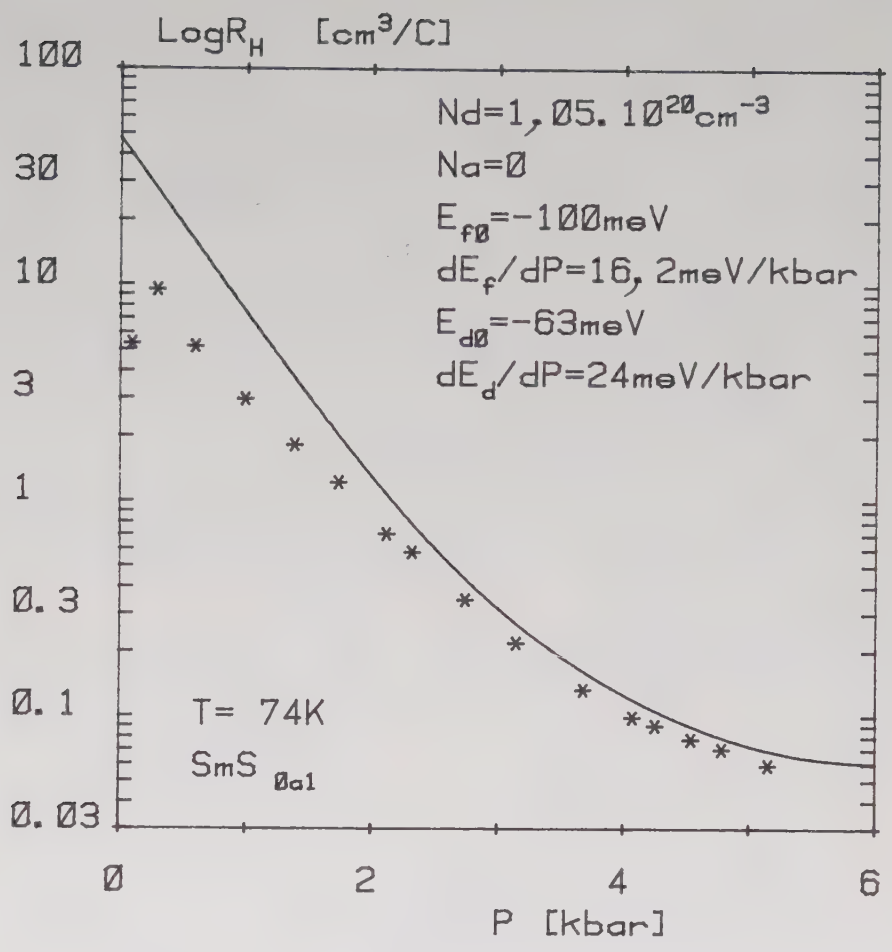
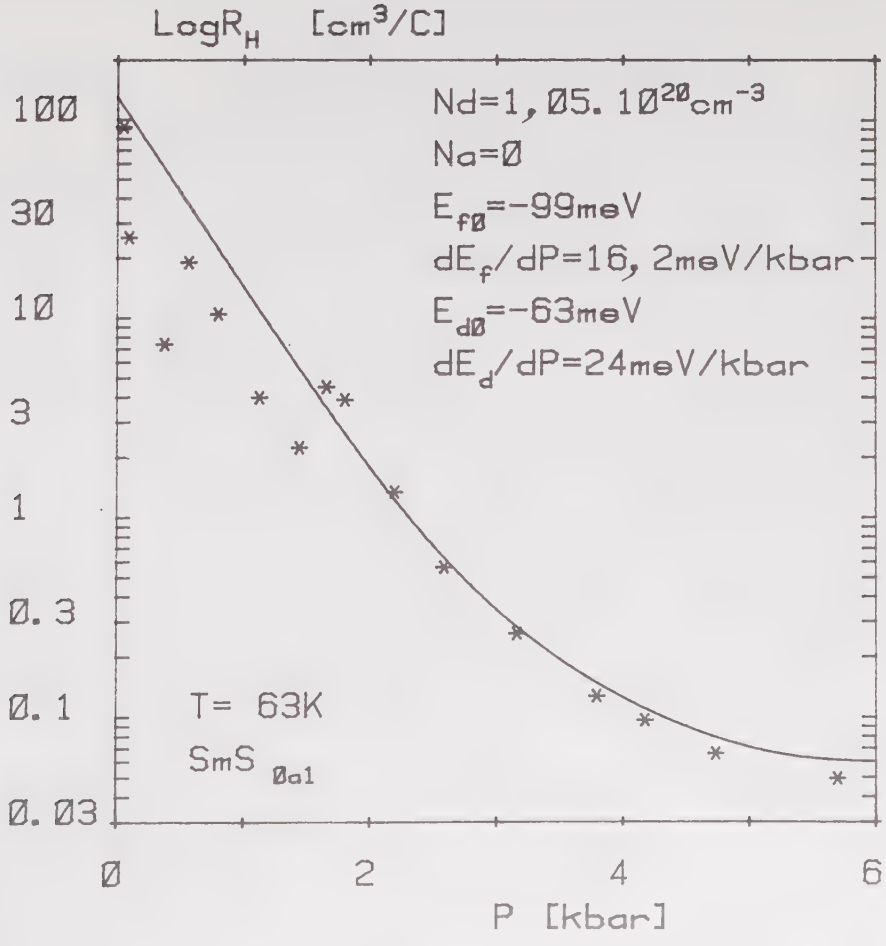


figure A2.8 :



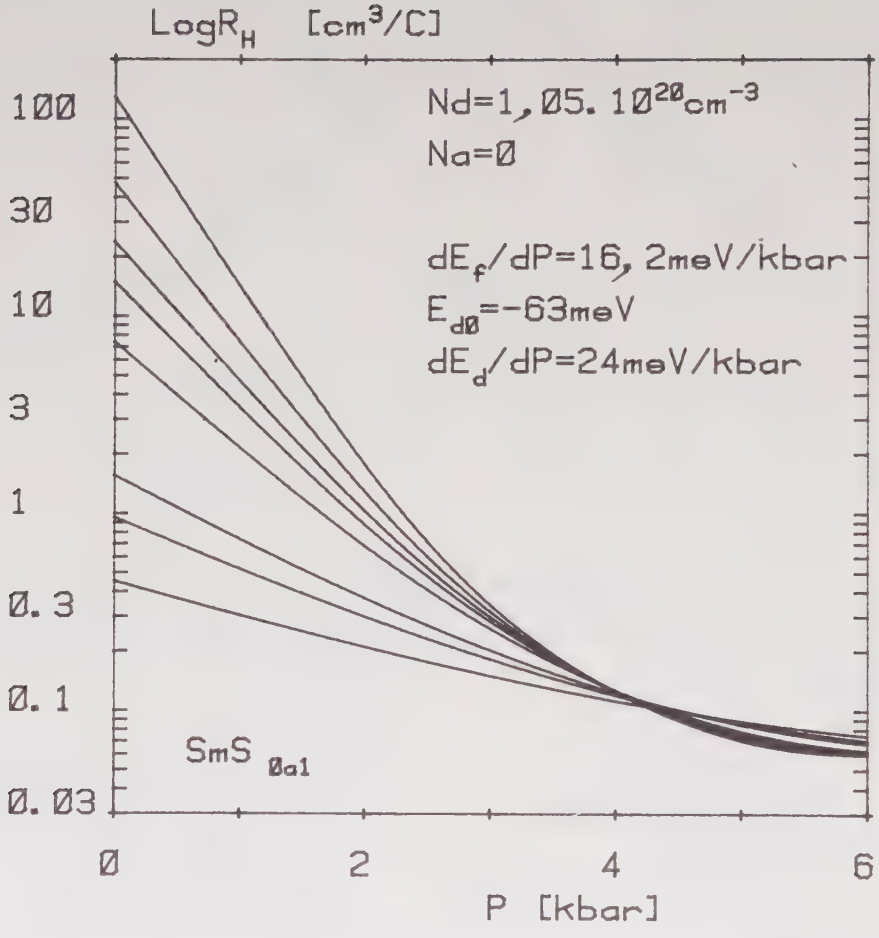


figure A2.9 : Ensemble des courbes théoriques des figures A2.1, A2.2, A2.3, A2.4, A2.5, A2.6, A2.7, A2.8.

ANNEXE 3

AJUSTEMENTS THEORIQUES DU COEFFICIENT DE MAGNETORESISTANCE ET DE LA VARIATION RELATIVE DE LA RESISTIVITE SOUS CHAMP MAGNETIQUE

A3.1 AJUSTEMENT THEORIQUE DU COEFFICIENT DE MAGNETORESISTANCE

Le coefficient α, de magnétorésistance négative à bas champ s'écrit dans le modèle extrinsèque simplifié développé au chapitre 3, § 3.3.3.2 :

$$\alpha(P,T) = -\frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0) \cdot B^2}$$

$$= \frac{\left[(2J+1)^2 - 1 \right] g^2 \mu_B^2}{48(kT)^2} \cdot \frac{1}{1+(2J+1) \exp \beta(\varepsilon_d - \mu)} \quad (1)$$

où μ est le potentiel chimique en champ nul.

Soit donc avec $n_d(B=0) = \frac{N_d}{1+(2J+1) \exp \beta(\varepsilon_d - \mu)} = n_d$

et $n(B=0) = n = N_d - n_d$

$$\alpha(P,T) = \frac{\left[2J+1)^2 - 1 \right] g^2 \mu_B^2}{48(kT)^2} \cdot \frac{N_d - n}{N_d} \quad (2)$$

d'où l'on tire :

$$g^2 = \frac{48(kT)^2}{\left[(2J+1)^2 - 1 \right] \mu_B^2} \cdot \frac{N_d - n}{N_d} \cdot \alpha(P,T) \quad (3)$$

Dans le modèle extrinsèque simplifié, n est donné pour chaque valeur de P et de T par la résolution numérique de l'équation intégrale (4) :

$$\left.\begin{aligned} n &= 6.\frac{2\pi(2m^* kT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\ dx}{1 + \exp\ (x - \frac{\mu}{kT})} \\ &= N_d - \frac{N_d}{1 + (2J+1)\ \exp(\frac{\varepsilon_d - \mu}{kT})} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

avec
$$\left\{\begin{aligned} & N_d = 1.10^{20}\ cm^{-3} \\ & J = 5/2 \\ & m^* = 0{,}78\ m_o \\ & \varepsilon_d\ (P,T) = \varepsilon_d(P) = \varepsilon_d(P=0) + \frac{d\ \varepsilon_d}{dP}\ P \\ & \varepsilon_d(P=0) = -\ 63\ meV \\ & \frac{d\varepsilon_d}{dP} = 24\ meV/kbar \end{aligned}\right.$$

On peut donc pour chaque valeur mesurée de $\alpha(P,T)$ (c.f. figures 3.21 et 3.33), calculer la valeur de g correspondante dans le modèle extrinsèque simplifié à l'aide des équations (3) et (4). C'est ce qui a été fait pour les courbes $\alpha(P)$ à différentes températures des figures 3.21 et 3.33. Les courbes g(P) ainsi obtenues sont représentées sur les figures A3.1(a) à A3.9(a).

En fait, cette valeur de g ainsi calculée doit être indépendante de la pression et de la température. On a donc calculé une valeur moyenne de g, $\overline{g}$ à chaque température (représentée par la droite horizontale sur les figures A3.1(a) à A3.9(a), la barre verticale représentant l'écart quadratique moyen). Comme on peut le voir les valeurs de $\overline{g}$ ainsi calculées peuvent être considérées comme indépendantes de la température avec $11 \lesssim \overline{g} \lesssim 13$.

Ces valeurs de $\overline{g}$ sont alors utilisées pour tracer les courbes théoriques $\alpha(P)$ à différentes températures à l'aide des équations (2) et (4). Celles-ci sont comparées aux courbes expérimentales $\alpha(P)$ des figures 3.21 et 3.33 sur les figures A3.1(b) à A3.9(b) et bien qu'elles ne reproduisent qu'imparfaitement les courbes expérimentales, leur forme est adéquate.

En fait, vu les approximations utilisées, ces résultats peuvent être considérés comme satisfaisants. Mais il est clair que ce modèle théorique ne rend pas compte de la totalité des phénomènes observés. Ceci est particulièrement visible sur les courbes g(P) (figures A3.1(a) à A3.9(a)) où les points g(P) ne sont pas distribués aléatoirement autour d'une valeur moyenne $\overline{g}$.

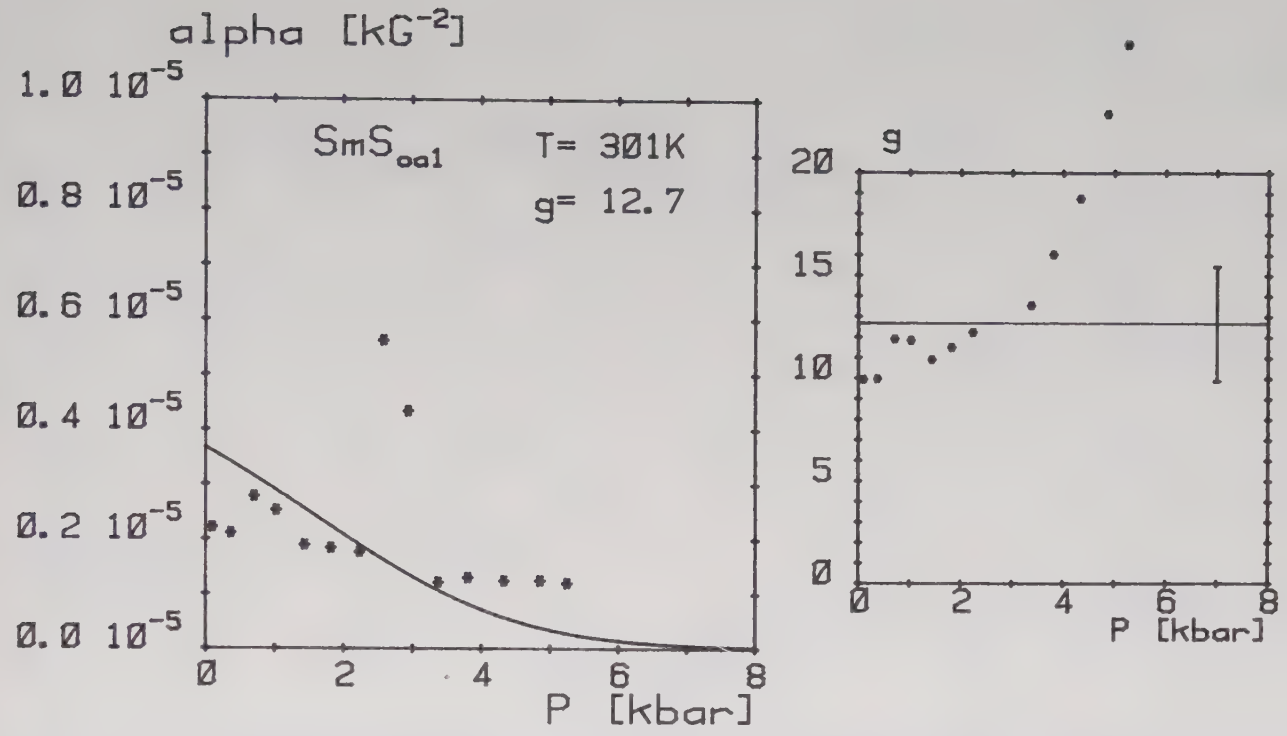


figure A3.1 : Ajustement théorique de $\alpha(P)$ à T = 301 K (échantillon 0a1)

- a - valeurs de g(P) déduites de la courbe expérimentale $\alpha(P)$
- b - ⋆ - courbe $\alpha(P)$ expérimentale
- ——— - courbe $\alpha(P)$ théorique avec $g = \bar{g}$ déduit de la courbe g(P) précédente.

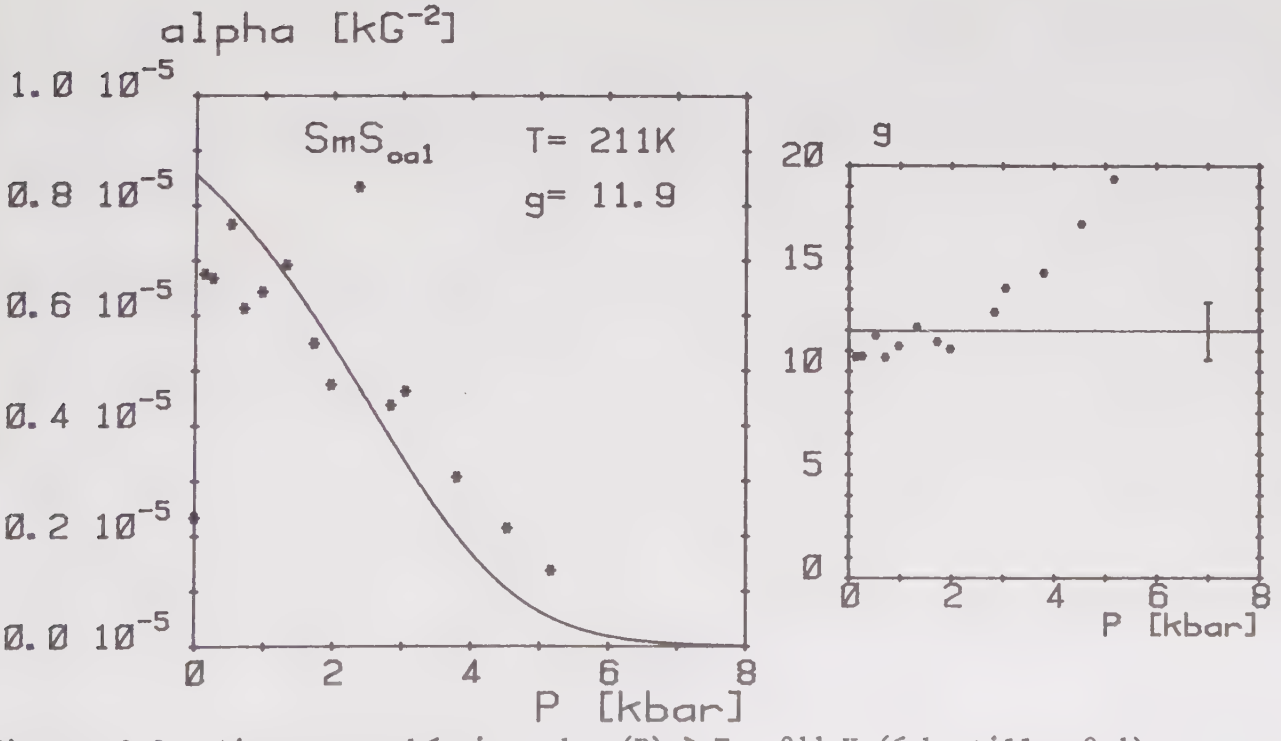


figure A3.2 : Ajustement théorique de $\alpha(P)$ à T = 211 K (échantillon 0a1)

- a - valeurs de g(P) déduites de la courbe expérimentale $\alpha(P)$
- b - ⋆ - courbe $\alpha(P)$ expérimentale
- ——— - Courbe $\alpha(P)$ théorique avec $g = \bar{g}$ déduit de la courbe g(P) précédente.

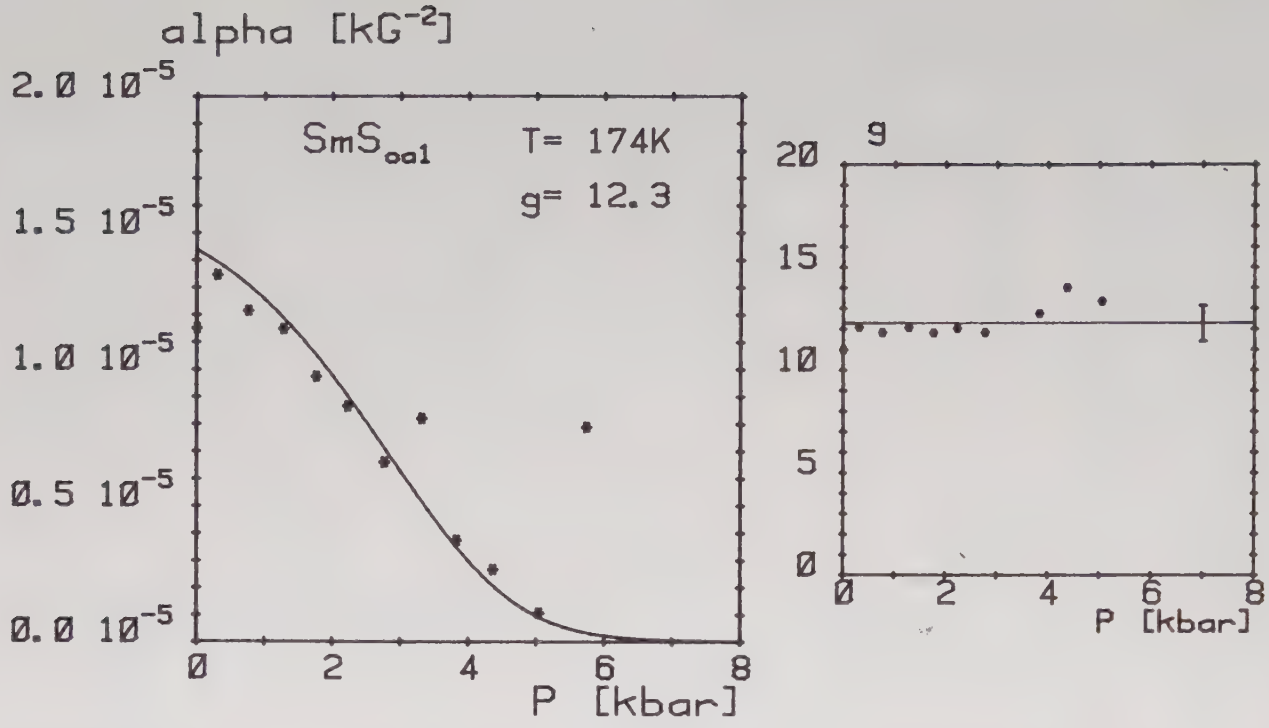


figure A3.3 : Ajustement théorique de $\alpha(P)$ à T = 174 K (échantillon 0a1)

- a - valeurs de g(P) déduites de la courbe expérimentale $\alpha(P)$
- b - * - courbe $\alpha(P)$ expérimentale
- ——— - courbe $\alpha(P)$ théorique avec $g = \bar{g}$ déduit de la courbe g(P) précédente.

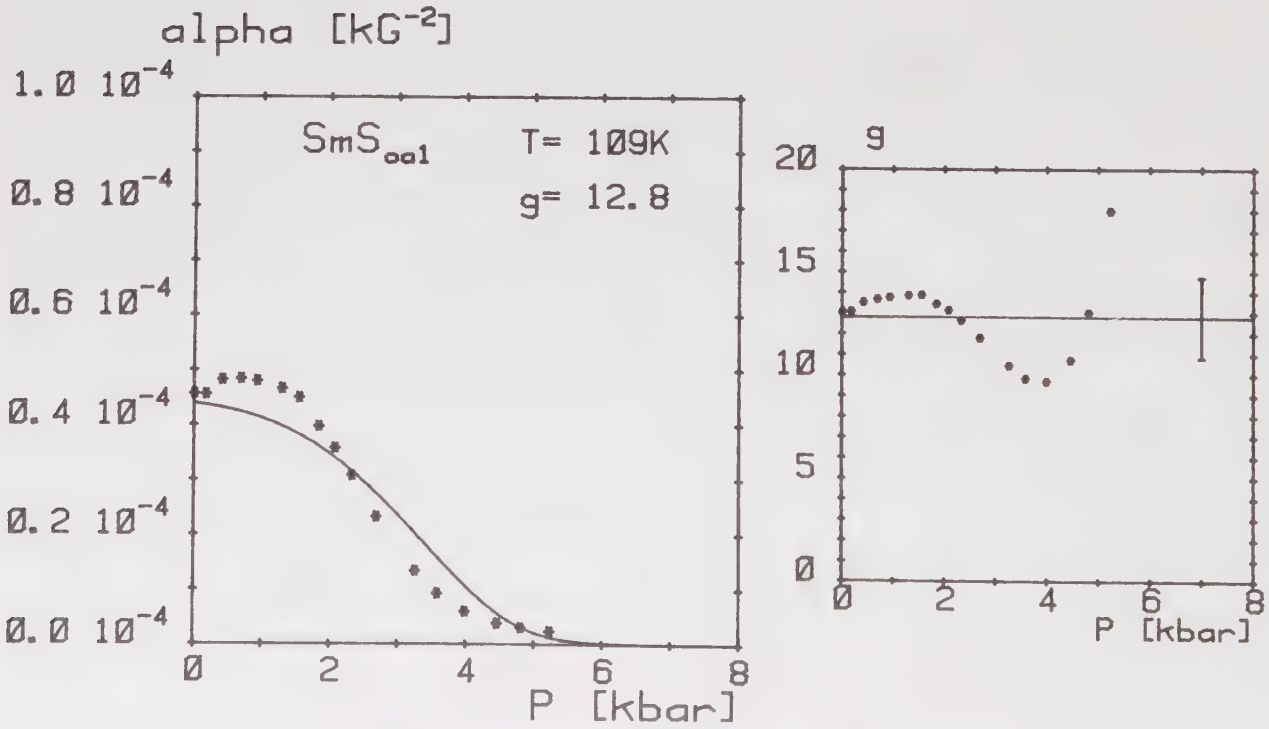


figure A3.4 : Ajustement théorique de $\alpha(P)$ = T = 109 K (échantillon 0a1)

- a - valeurs de g(P) déduites de la courbe expérimentale $\alpha(P)$
- b - * - courbe $\alpha(P)$ expérimentale
- ——— - courbe $\alpha(P)$ théorique avec $g = \bar{g}$ déduit de la courbe g(P) précédente.

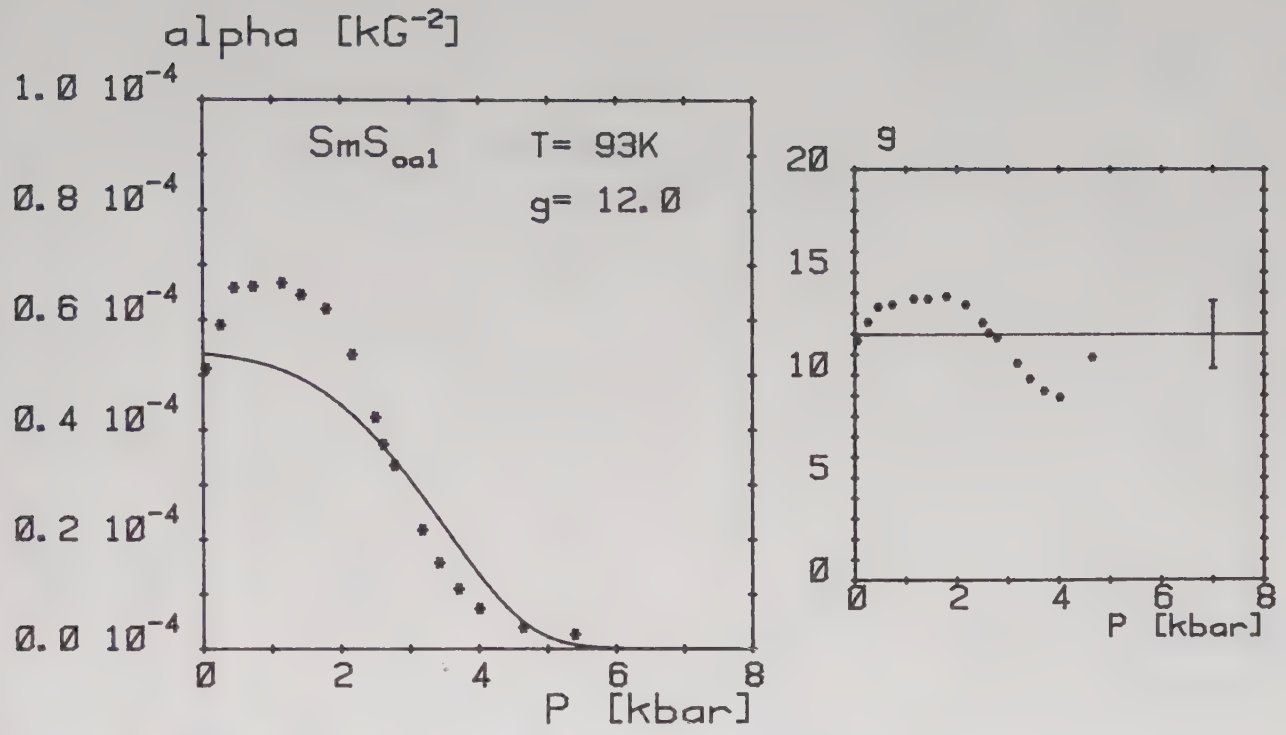


figure A3.5 : Ajustement théorique de $\alpha(P)$ à T = 93 K (échantillon Oa1)

- a - valeurs de g(P) déduites de la courbe expérimentale $\alpha(P)$
- b - ⋆ - courbe $\alpha(P)$ expérimentale
- ——— - courbe $\alpha(P)$ théorique avec $g = \overline{g}$ déduit de la courbe g(P) précédente.

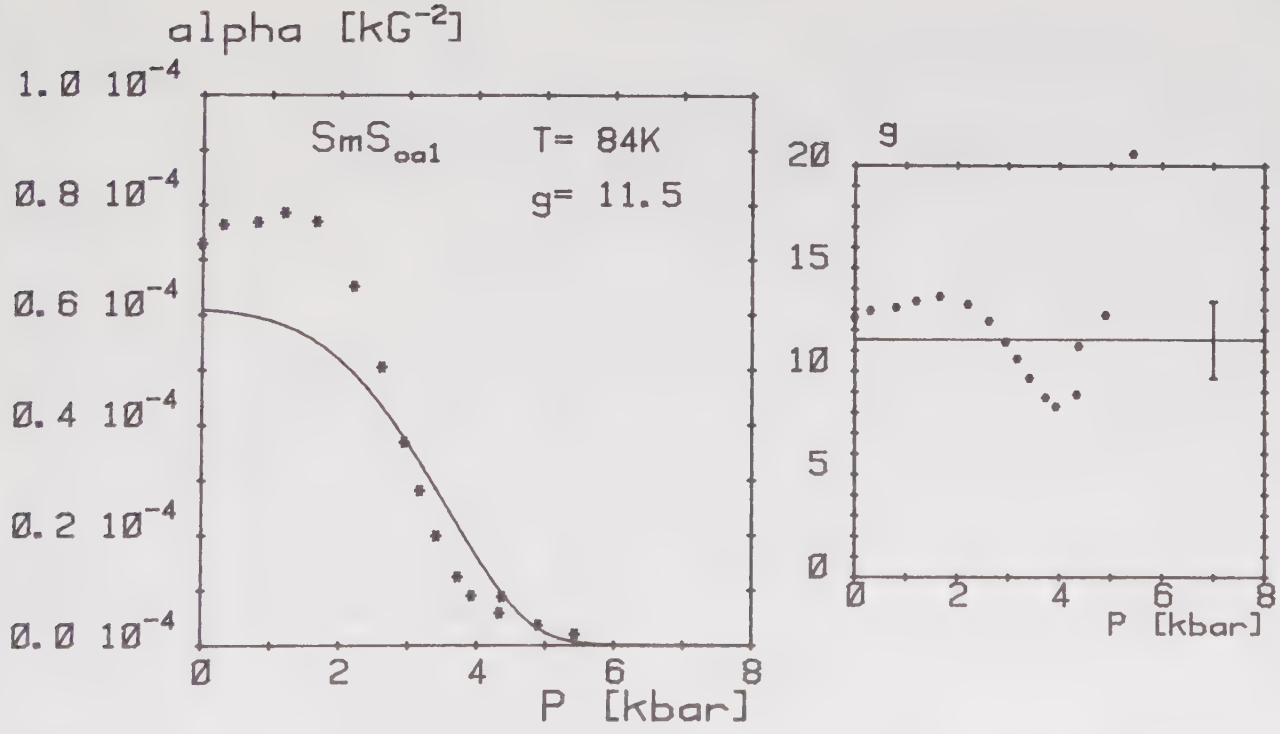


figure A3.6 : Ajustement théorique de $\alpha(P)$ à T = 84 K (échantillon Oa1)

- a - valeurs de g(P) déduites de la courbe expérimentale $\alpha(P)$
- b - ⋆ - courbe $\alpha(P)$ expérimentale
- ——— - courbe $\alpha(P)$ théorique avec $g = \overline{g}$ déduit de la courbe g(P) précédente.

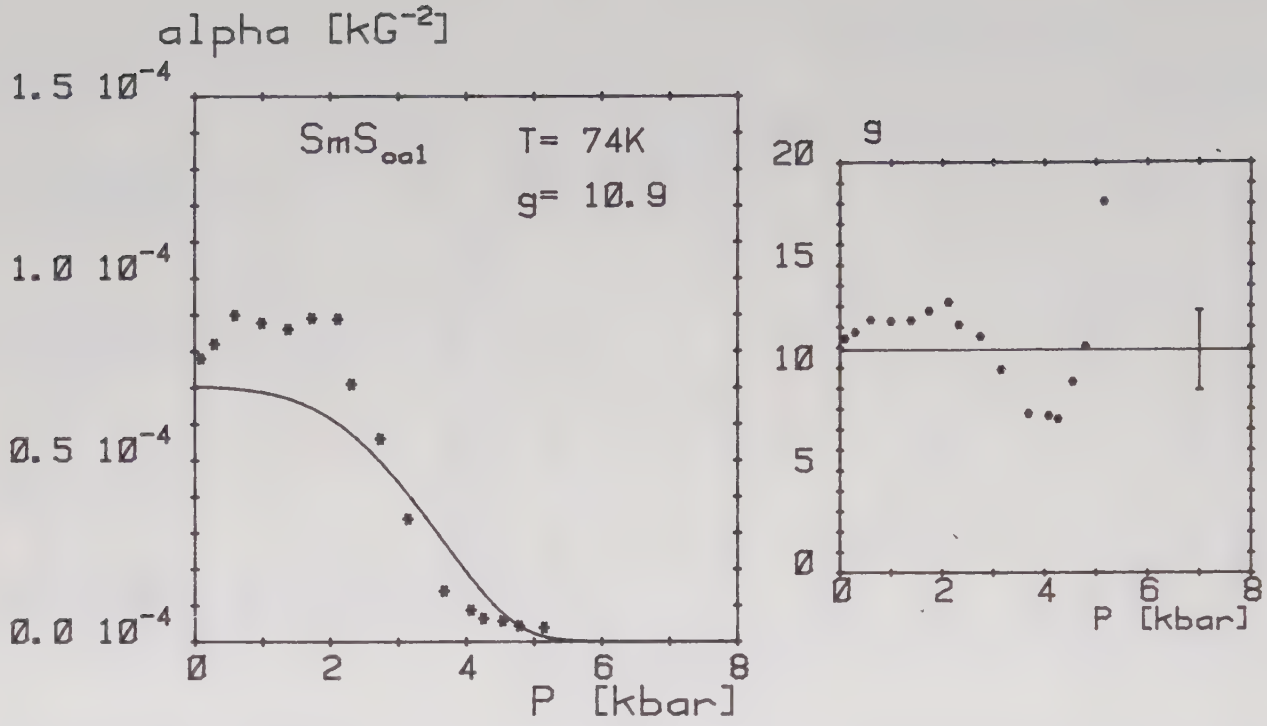


figure A3.7 : Ajustement théorique de $\alpha(P)$ à T = 74 K (échantillon 0a1)

- a - valeurs de g(P) déduites de la courbe expérimentale $\alpha(P)$
- b - * - courbe $\alpha(P)$ expérimentale
- ——— - courbe $\alpha(P)$ théorique avec $g = \overline{g}$ déduit de la courbe g(P) précédente.

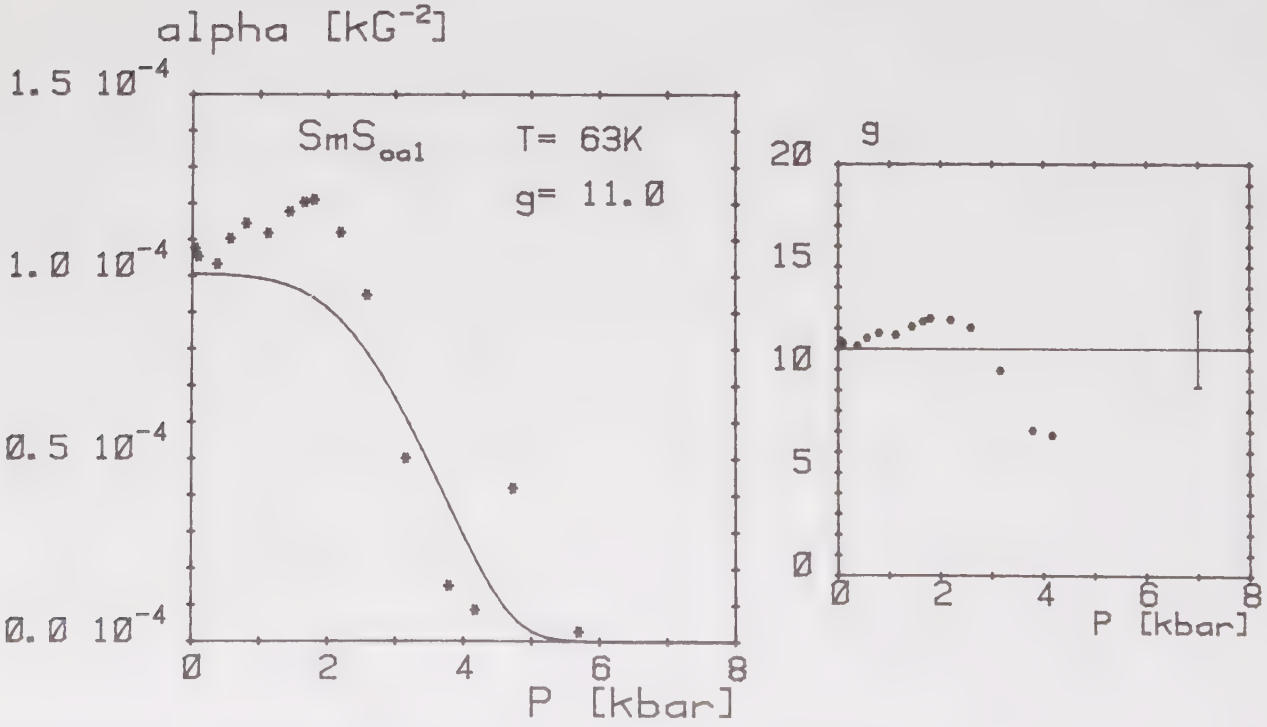


figure A3.8 : Ajustement théorique de $\alpha(P)$ à T = 63 K (échantillon 0a1)

- a - valeurs de g(P) déduites de la courbe expérimentale $\alpha(P)$
- b - * - courbe $\alpha(P)$ expérimentale
- ——— - courbe $\alpha(P)$ théorique avec $g = \overline{g}$ déduit de la courbe g(P) précédente.

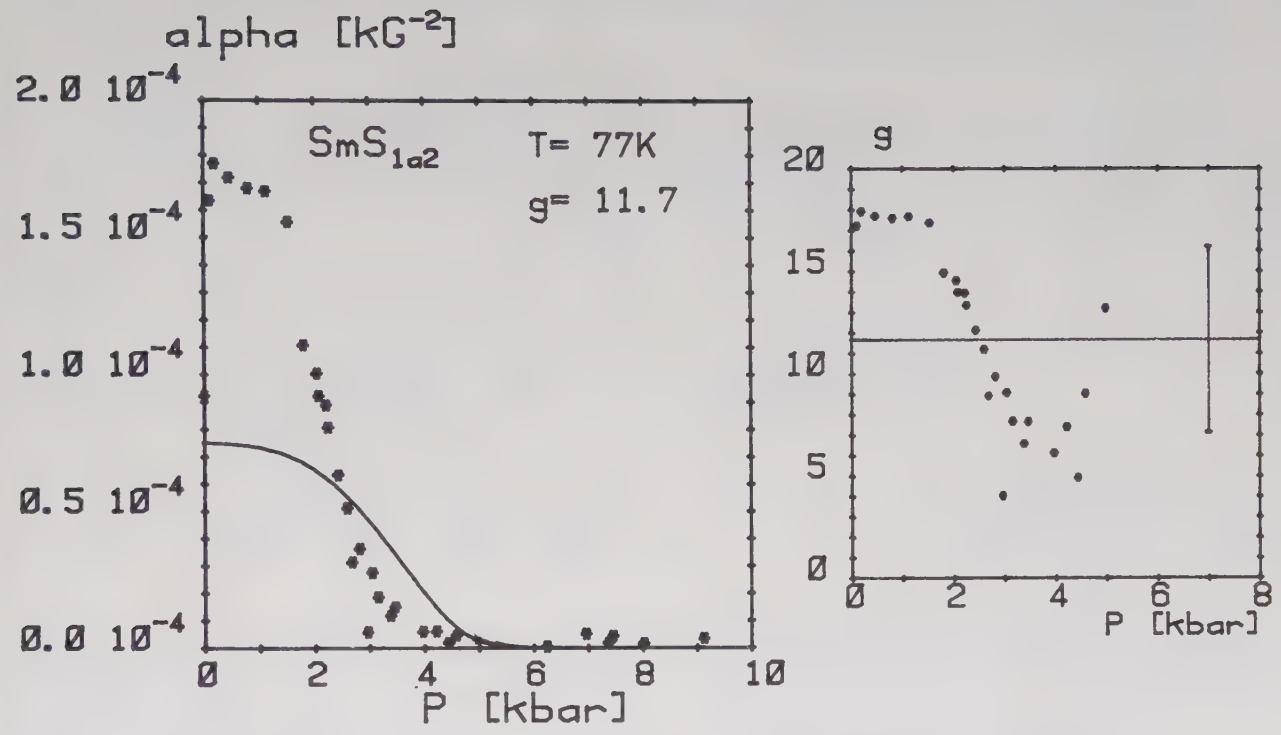


figure A3.9 : Ajustement théorique de $\alpha(P)$ à T = 77 K (échantillon 1a2)

- a - valeurs de g(P) déduites de la courbe expérimentale $\alpha(P)$
- b - * - courbe $\alpha(P)$ expérimentale
  - ——— - courbe $\alpha(P)$ théorique avec $g = \bar{g}$ déduit de la courbe g(P) précédente.

A3.2 AJUSTEMENT THEORIQUE DE LA VARIATION RELATIVE DE LA RESISTIVITE SOUS CHAMP MAGNETIQUE

Les variations relatives $\rho(B)/\rho(0)$ de la résistivité en fonction du champ magnétique B sont données dans le modèle extrinsèque simplifié développé au chapitre 3, § 3.3.3.2 par l'équation (1) :

$$\rho(B)/\rho(0) = \frac{(2K+1)\,sh(x/2)}{sh\left[\,(2J+1)x/2\,\right]} \cdot \frac{\sqrt{4C/(2J+1)+1}\;-1}{\sqrt{4C\,\dfrac{sh(x/2)}{sh\left[\,(2J+1)x/2\,\right]}+1}\;-1} \qquad (1)$$

avec $\begin{cases} x = g.\mu_B.B.(kT)^{-1} \\ C = \dfrac{N_d}{N_c}\ \exp\,(-\varepsilon_d/kT) \end{cases}$

Les courbes expérimentales $\rho(B)/\rho(0)$ de la figure 3.22 ont été ajustées avec l'expression théorique de $\rho(B)/\rho(0)$ donnée par l'équation (1). Les paramètres utilisés pour le niveau donneur N_d, ε_d sont ceux obtenus au chapitre 3, § 3.3.3.1, dans le modèle extrinsèque complet :

$$N_d = 1\ 10^{20}\ cm^{-3} \quad , \quad \varepsilon_d = -\ 63\ meV$$

Les courbes théoriques qui ont donné les meilleurs ajustements sont comparées aux courbes expérimentales de la figure 3.22 sur les figures A3.10 à A3.21. Les valeurs de g correspondantes utilisées pour ces ajustements sont indiquées sur chaque figure. Comme on peu le voir les ajustements sont bons dans l'ensemble, mais les valeurs de g utilisées varient considérablement d'un échantillon à l'autre et d'une température à l'autre de 12 à 19.

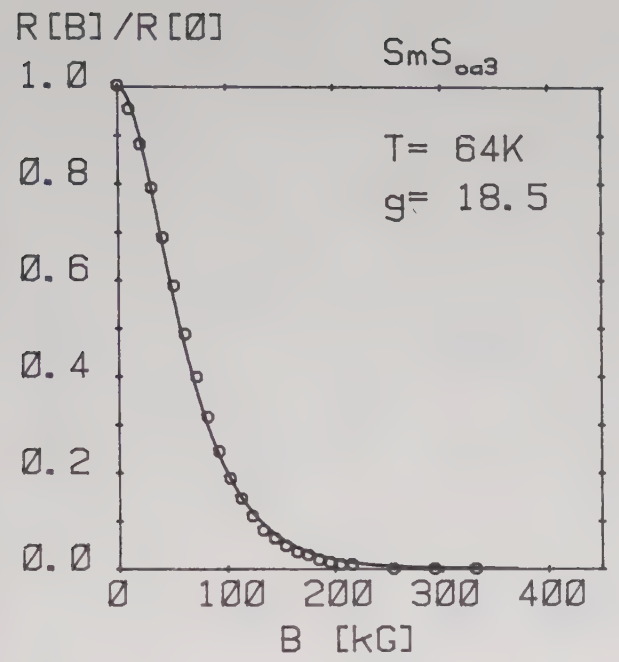


figure A3.10 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 64 K (échantillon 0a3) :
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

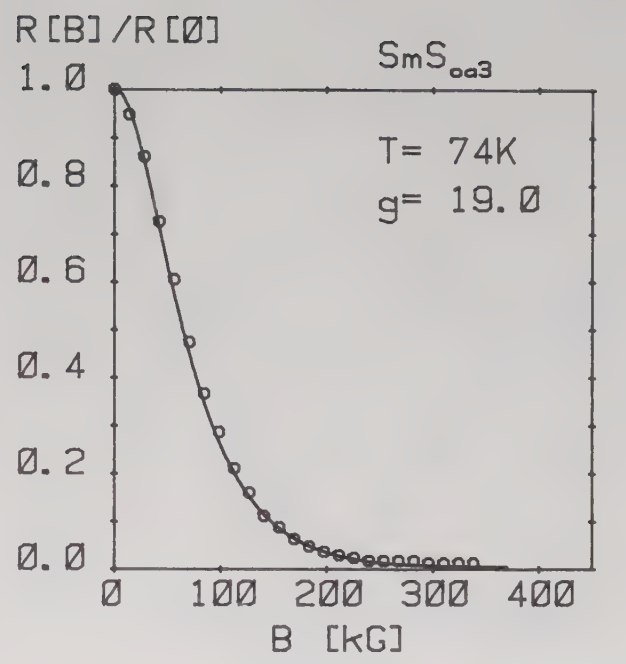


figure A3.11 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 74 K (échantillon 0a3) :
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

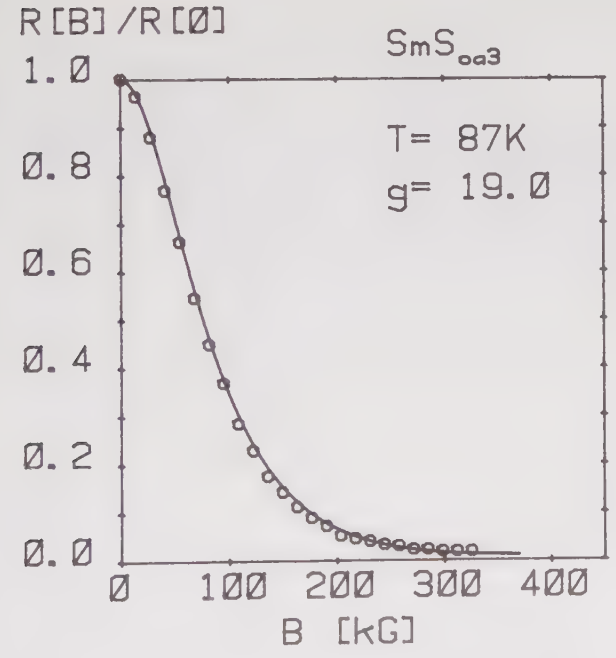


figure A3.12 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 87 K (échantillon 0a3) :
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

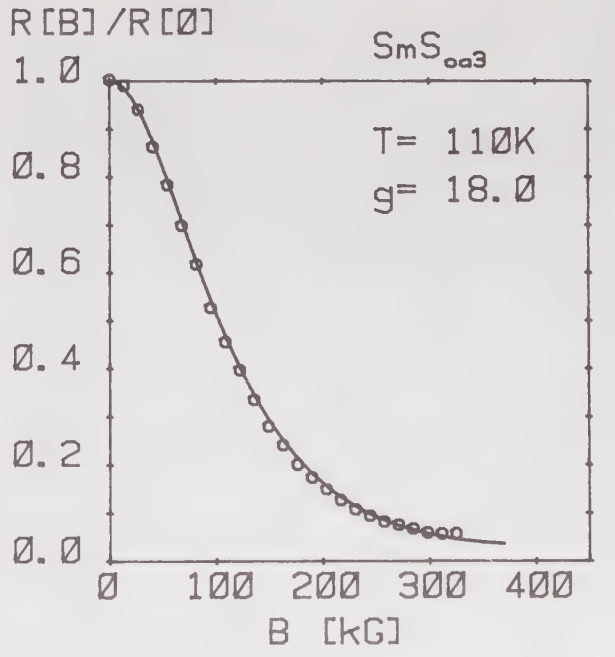


figure A3.13 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 110 K (échantillon 0a3)
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

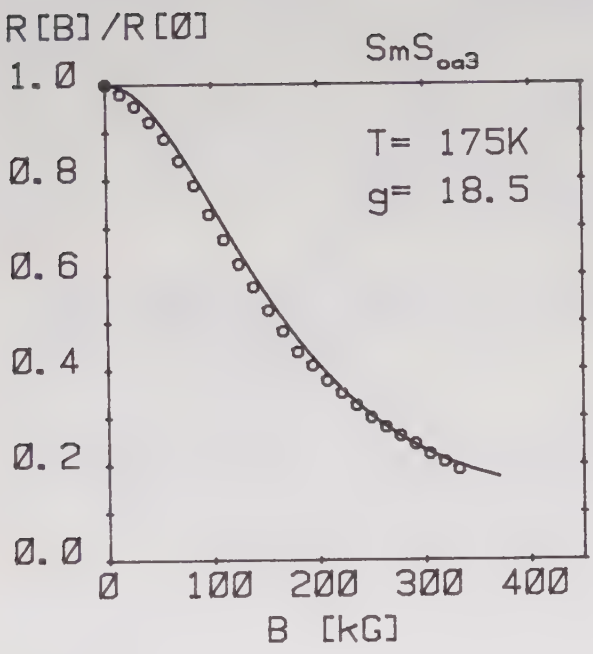


figure A3.14 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 175 K (échantillon 0a3) :
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

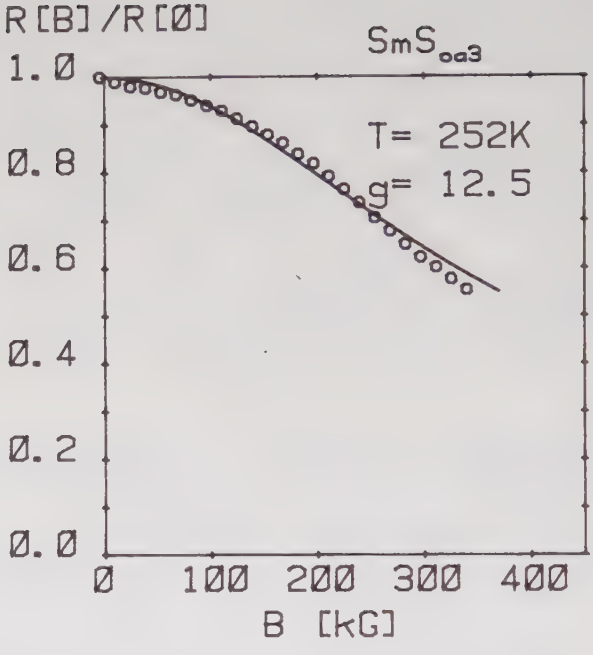


figure A3.15 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 252 K (échantillon 0a3)
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

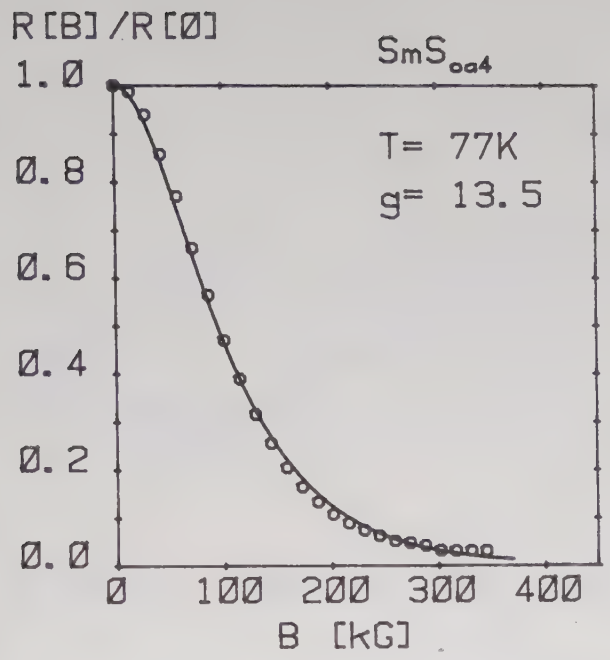


figure A3.16 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 77 K (échantillon Oa4) :
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

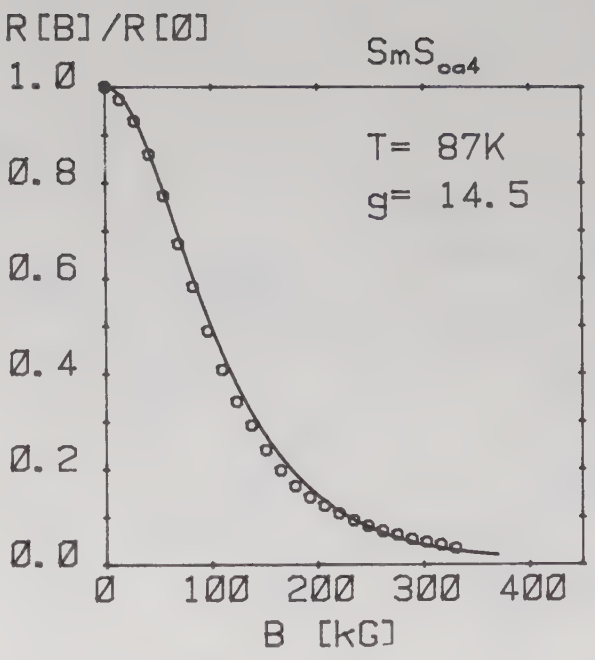


figure A3.17 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 87 K (échantillon Oa4) :
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

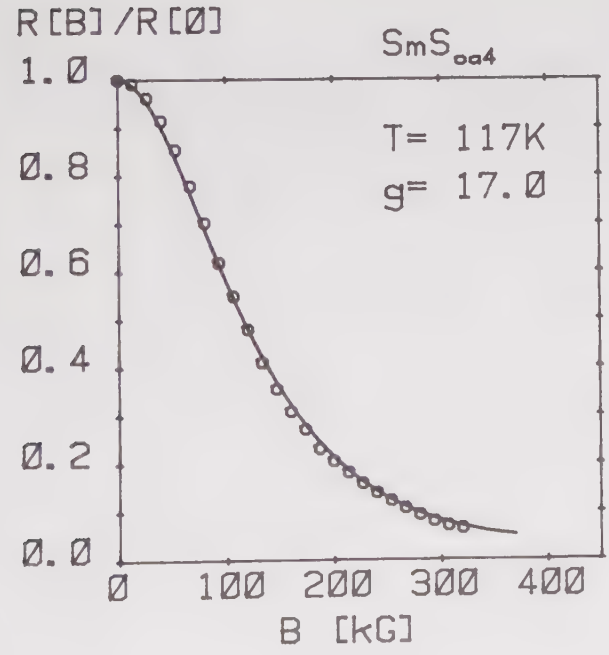


figure A3.18 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 117 K (échantillon Oa4)
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

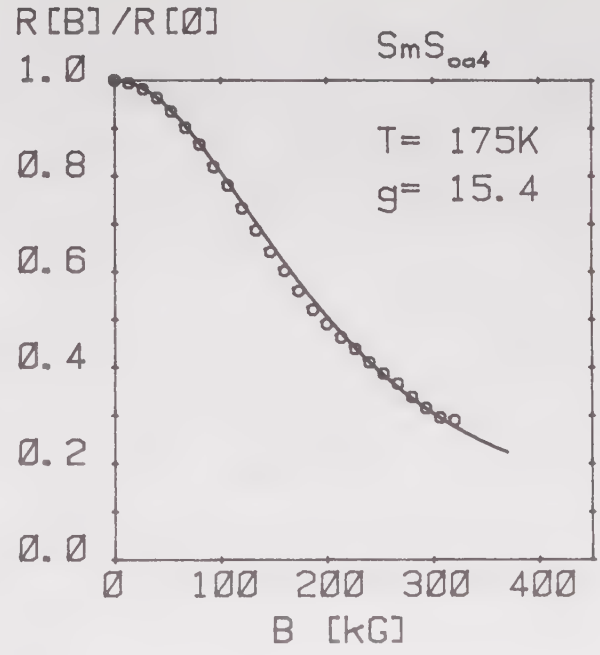


figure A3.19 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 175 K (échantillon Oa4)
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

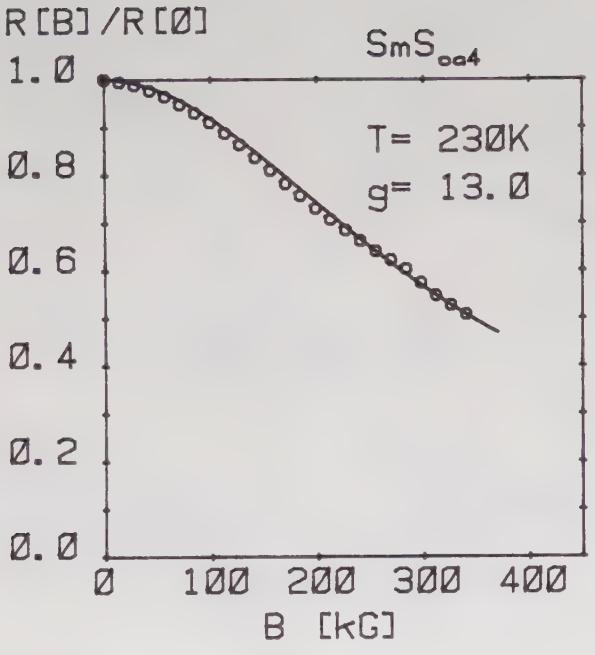


figure A3.20 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 230 K (échantillon Oa4)
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

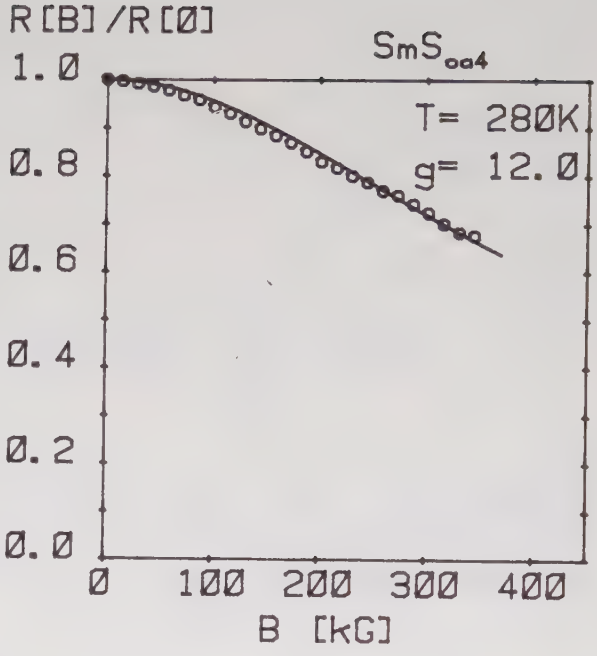


figure A3.21 : Variations relatives de la résistivité avec le champ magnétique à T = 280 K (échantillon Oa4)
o - valeurs expérimentales,
——— - courbe théorique.

ANNEXE 4

CALCUL DES SECTIONS EFFICACES DE DEPLACEMENT

A4.1 IRRADIATION AUX ELECTRONS : SmS

Soit donc (équation (4) chapitre 4) σ_d^t (Sm) la section efficace de déplacement de Sm dans SmS :

$$\left.\begin{aligned}\sigma_d^t (Sm) = &\int_o^{T_m^{Sm}} \frac{d\sigma^{Sm}}{dT} \left[\nu(T^{Sm}, E_d^{Sm}) + n_{SmSm}(T^{Sm}, E_d^{Sm})\right] dT^{Sm} \\ &+ \int_o^{T_m^{S}} \frac{d\sigma^{S}}{dT}\, n_{SSm}(T^{S}, E_d^{Sm})\, dT^{S}\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

où :

- T^{Sm} (T^S) est l'énergie transmise à un atome Sm (S) dans une collision $\bar{e}$ - atome Sm (S), l'électron ayant une énergie E.
- T_m^{Sm} (T_m^S) est l'énergie maximum transmissible dans une telle collision.
- $\frac{d\sigma^{Sm}}{dT}$ ($\frac{d\sigma^{S}}{dT}$) est la section efficace différentielle de collision de Mott pour une telle collision.
- E_d^{Sm} est l'énergie seuil de déplacement de Sm dans SmS.
- ν (T^{Sm}, E_d^{Sm}) est la fonction de Heaviside , donnant la probabilité de déplacement primaire :

$$\begin{cases} \nu (T^{Sm}, E_d^{Sm}) = 0 & \text{pour } T^{Sm} < E_d^{Sm} \\ \nu (T^{Sm}, E_d^{Sm}) = 1 & \text{pour } T^{Sm} \geqslant E_d^{Sm} \end{cases}$$

- n_{SmSm} (T^{Sm}, E_d^{Sm}) est le nombre moyen de déplacements secondaires Sm initiés par un primaire Sm, d'énergie T^{Sm}.

- $n_{SSm}\ (T^S, E_d^{Sm})$ est le nombre moyen de déplacements secondaires Sm initiés par un primaire S, d'énergie T^S.

et une formule identique pour $\sigma_d^t\ (S)$. Ces fonctions $n_{ij}\ (T^i, E_d^j)$ ont été calculées récemment par D. Lesueur /133/ .

$$\begin{cases} n_{ij}\ (T^i) = 0 & \text{pour } T^i < 2\ E_d^{ij} \\ n_{ij}\ (T^i) \neq 0 & \text{pour } T^i > 2\ E_d^{ij} \end{cases}$$

où

$$\begin{cases} 2\ E_d^{ij} = E_d^j\ /\ \lambda_{ij} \\ 2\ E_d^{jj} = \inf\ (2\ E_d^j,\ E_d^j\ /\ \lambda_{ij}^2) \end{cases}$$

avec

$$\lambda_{ij} = \frac{4 M_i M_j}{(M_i + M_j)^2}$$

soit pour SmS :
$\lambda_{SSm} = 0{,}5795$, $E_d^{SSm} = E_d^{Sm}\ /\ (2.\lambda_{SSm}) = 0{,}8628\ E_d^{Sm}$ et $E_d^{SmSm} = E_d^{Sm}$.

Les fonctions $n_{ij}\ (T_i, E_d^j)$ ainsi calculées par D. Lesueur sont représentées sur la figure A4-1.

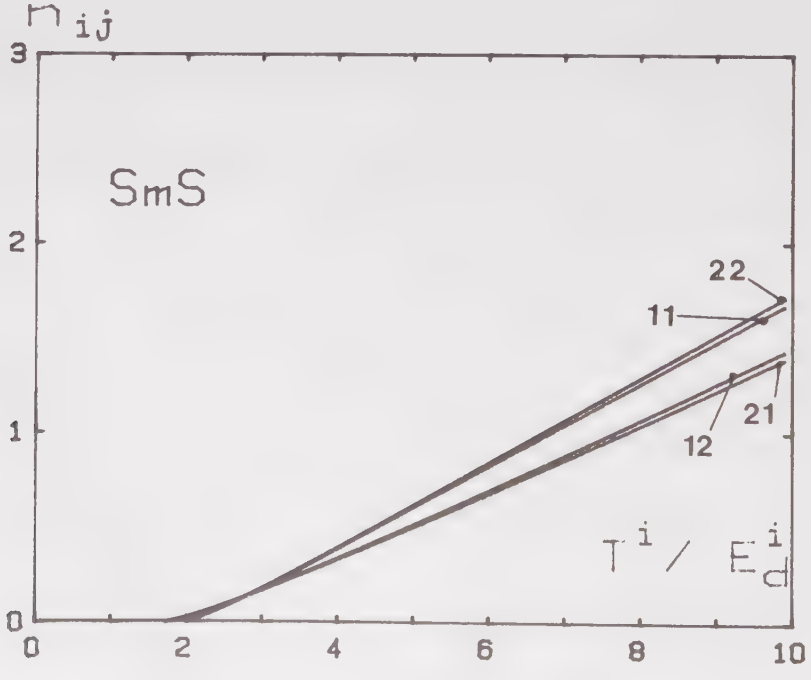


figure A4.1 : Nombres moyens n_{ij} de déplacements secondaires dans SmS pour une irradiation aux électrons : S,i = 1; Sm, i = 2.

On a alors pour l'équation (1) :

$$\left.\begin{aligned}\sigma_d^t(Sm) = &\int_{E_d^{Sm}}^{T_m^{Sm}} \frac{d\sigma^{Sm}}{dT}\, dT^{Sm} + \int_{2E_d^{Sm}}^{T_m^{Sm}} n_{SmSm}\, \frac{d\sigma^{Sm}}{dT}\, dT^{Sm} \\ &+ \int_{2E_d^{S'}}^{T_m^{S}} n_{SSm}\, \frac{d\sigma^{S}}{dT}\, dT^{S}\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

où l'on a posé $E_d^{S'} = E_d^{Sm} / (2.\lambda_{SSm}) = 0{,}8628\ E_d^{Sm}$.

Comme on le voit sur la figure A4-1, on peut prendre pour les fonctions n_{ij} la forme suivante :

$$\begin{cases} n_{SmSm}(T^{Sm}) = 0 & \text{pour } T^{Sm} < 2E_d^{Sm} \\ n_{SmSm}(T^{Sm}) = \dfrac{T^{Sm}-2E_d^{Sm}}{2E_d^{Sm}}\, \gamma_{SmSm} & \text{pour } T^{Sm} > 2E_d^{Sm}. \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_{SSm}(T^{S}) = 0 & \text{pour } T^{S} < 2E_d^{S'} = E_d^{Sm} / \lambda_{SSm} \\ n_{SSm}(T^{S}) = \dfrac{T^{S}-2E_d^{S'}}{2E_d^{S'}}\, \gamma_{SSm} & \text{pour } T^{S} > 2E_d^{S'} \end{cases}$$

avec $\gamma_{SmSm} = 0{,}4376$ et $\gamma_{SSm} = 0{,}3102$

Ceci permet alors d'exprimer $\sigma_d^t(Sm)$ en fonction des sections efficaces de déplacements primaires $\sigma_{d_A}^p(E, E_d^A)$ et totales $\sigma_{d_A}^t(E, E_d^A)$ tabulées par Oen pour les corps monoatomiques A [142] et donc de calculer $\sigma_d^t(Sm)$ pour chaque énergie électronique E et énergie seuil de déplacement E_d^{Sm} :

$$\begin{aligned}\sigma_d^t(Sm) = &\ \sigma_{d_{Sm}}^t(E, E_d^{Sm}) \\ &+ \gamma_{SmSm}\left[\sigma_{d_{Sm}}^t(E, E_d^{Sm}) - \sigma_{d_{Sm}}^p(E, E_d^{Sm})\right] \\ &+ \gamma_{SSm}\left[\sigma_{d_S}^t(E, E_d^{S'}) - \sigma_{d_S}^p(E, E_d^{S'})\right]\end{aligned}$$

A4.2 IRRADIATION PAR LES NEUTRONS RAPIDES : SmS, $SmS_{1-x}P_x$ ($x < 4$ %)

Nous ne ferons aucune distinction entre SmS et $SmS_{1-x}P_x$ pour ce qui est du calcul du nombre moyen de déplacements Sm, le soufre et le phosphore étant très voisins et ce dernier en faible quantité.

Dans le cadre des hypothèses faites (c.f. chap. 4, §4.3.2) l'équation (4) (chapitre 4) se réduit à :

$$\sigma_d^t (Sm) \simeq \bar{\sigma}_n + n_{SmSm}\, \bar{\sigma}_n + n_{SSm}\, \bar{\sigma}_n$$

où n_{SmSm} (n_{SSm}) est le nombre moyen de déplacements secondaires Sm initiés par un primaire Sm (S) d'énergie T^{Sm} (T^S) égale à (c.f. § 4.3.2) :

$$T^{Sm} = \frac{1}{2} \frac{4M_{Sm}M_n}{(M_{Sm}+M_n)^2} \simeq 13 \text{ keV}$$

$$T^{S} = \frac{1}{2} \frac{4M_{Sm}M_n}{(M_{Sm}+M_n)^2} \simeq 59 \text{ keV}$$

Pour les grandes énergies ($T^{Sm} \gg E_d^{Sm}$) on montre que les fonctions n_{ij} (T^i, E_d^j) ne dépendent plus de la nature du primaire i, et sont proportionnelles à l'énergie du primaire T^i [133] (c.f. figure A4.2), soit donc :

$$n_{iSm} = 0{,}35 \frac{T^i}{2E_d^{Sm}} \qquad i = S, Sm$$

soit donc avec $E_d^{Sm} = 20$ eV :

$$\begin{cases} n_{SmSm} \simeq \dfrac{2300}{E_d^{Sm}} \simeq 115 \\ n_{SSm} \simeq \dfrac{10300}{E_d^{Sm}} \simeq 515 \end{cases}$$

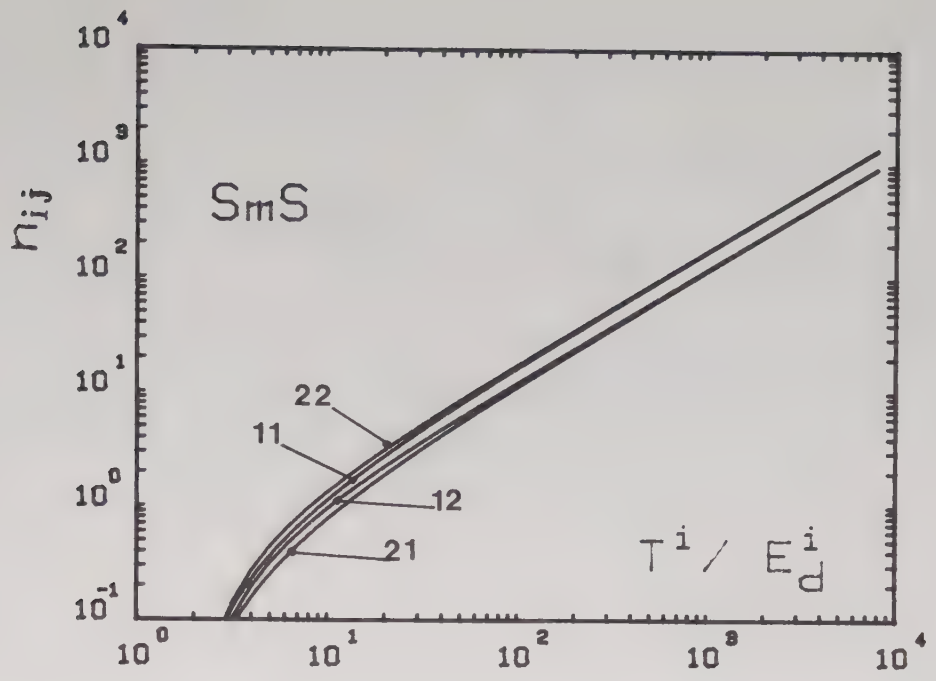


figure A4.2 : Nombres moyens n_{ij} de déplacements secondaires pour une irradiation aux neutrons rapides : S, i = 1 ; Sm, i = 2.

A4.3 IRRADIATION PAR LES NEUTRONS RAPIDES : SmB_6

On a comme pour SmS :

$$\begin{cases} \sigma_d^t\,(Sm) \simeq \bar{\sigma}_n + n_{SmSm}\ \bar{\sigma}_n + 6\ n_{BSm}\ \bar{\sigma}_n \\ \sigma_d^t\,(B) \simeq \bar{\sigma}_n + n_{BB}\ \bar{\sigma}_n + (1/6)\ n_{SmB}\ \bar{\sigma}_n \end{cases}$$

avec $\begin{cases} n_{iSm} = 0{,}12\ \dfrac{T^i}{E_d^{Sm}} & i = B,\ Sm \\ n_{iB} = 0{,}43\ \dfrac{T^i}{E_d^{Sm}} & i = B,\ Sm \end{cases}$

et $\begin{cases} T^B = \dfrac{1}{2}\ \dfrac{4M_B M_n}{(M_B+M_n)^2} \simeq 152\ 000\ eV \\ T^{Sm} = \dfrac{1}{2}\ \dfrac{4M_{Sm} M_n}{(M_{Sm}+M_n)^2} \simeq 13\ 127\ eV \end{cases}$

soit donc ; avec $E_d^{Sm} = E_d^B = 20$ eV :

$$\sigma_d^t \text{ (Sm)} \simeq 3000 \text{ barn}$$

$$\sigma_d^t \text{ (B)} \simeq 1700 \text{ barn}$$

ANNEXE 5

DEFAUTS D'IRRADIATION DANS LES MONOCARBURES DE TITANE $TiC_{0,97}$ ET DE TANTALE TaC_{1-x}.

1) Défauts d'irradiation par les neutrons et les électrons dans les monocarbures de titane et de tantale : Une étude par résistivité électrique. Publication à Radiation Effects, 1981, Vol. 55, pp. 67-78.

2) Défauts d'irradiation aux électrons dans TaC_{1-x} et $TiC_{0,97}$.
Publication à la Conférence Internationale sur la science des matériaux de haute dureté. Jackson Lake Lodge, Wyoming, U.S.A., 23-28 Août 1981.

A5.1 DEFAUTS D'IRRADIATION PAR LES NEUTRONS ET LES ELECTRONS DANS LES MONO-CARBURES DE TITANE ET DE TANTALE : UNE ETUDE PAR RESISTIVITE ELECTRIQUE. PUBLICATION A RADIATION EFFECTS, 1981, Vol. 55, pp. 67-78

Radiation Effects, 1981, Vol. 55, pp. 67-78
0033-7579/81/5502-0067$06.50/0

© 1981 Gordon and Breach Science Publishers, Inc.
Printed in the U.S.A.

NEUTRON AND ELECTRON RADIATION DEFECTS IN TITANIUM AND TANTALUM MONOCARBIDES: AN ELECTRICAL RESISTIVITY STUDY

J. MORILLO, C. H. de NOVION, and J. DURAL

SESI, CEN, BP n° 6, 92260 Fontenay-Aux-Roses, France.

(Received July 10, 1980; in final form October 6, 1980)

The electrical resistivities of nearly stoichiometric titanium and tantalum monocarbides ($TiC_{0.97}$ and $TaC_{0.99}$) have been measured during fast neutron and 2.5 MeV electron irradiations at 21 K. The recovery of defects was followed up to 400 K.

The radiation-induced resistivity increases were 10 times larger in TiC than in TaC. Only slight differences were observed between post-electron and neutron irradiations recovery spectra with a single wide stage centered around 270 K for $TiC_{0.97}$ and three well defined stages around 80, 175 and 280 K for $TaC_{0.99}$. Recovery was only partial at 400 K (between 60 and 80 %).

Results on yttrium monosulphide are given for comparison. The contributions of the different defects to the damage rates and the recovery spectra are tentatively separated.

INTRODUCTION

Low temperature radiation damage studies in inorganic crystalline solids[1] have been mainly concerned up to now with materials with well defined chemical bonding: metals, covalent semiconductors and ionic crystals. Each of these three categories give rise to more or less different defect production mechanisms, and different point defects which have been largely studied and understood. For a review of radiation defects in solids, see for example.[2-4]

It seems to us that it would be interesting now to study compounds in which the atoms are held by a mixture of metallic, covalent and ionic bonds. Typical examples are compounds like the transition metal monocarbides, the properties of which are reviewed in references.[5-7]

Indeed, low temperature radiation damage studies in these compounds are very interesting, for mainly two reasons:

1) The first one, which is in the field of Solid State Physics, is that we can get information from the point defects on the bonding and electronic structure of the pure crystal.

2) The second one, more specifically in the field of radiation damage, is that we deal with binary compounds like TiC_x and TaC_x in which the two atoms have sufficient different masses and electronic structures to make us hope to get separable effects (i.e. large differences in the threshold energies and the recovery stages); moreover, it is possible to vary externally the concentration of one of the point defects: the carbon vacancy (in TaC_x, for example, x ranges between 0.70 and 0.99).

Let us also recall the technological importance of refractory carbides, in particular of uranium monocarbide UC, which is a potential nuclear reactor fuel, and in which the fundamental aspect of radiation damage has been scarcely studied.[8]

Up to now, radiation effect studies in transition metal carbides have been restricted to neutron irradiations at 100°C.[9] Under these conditions, some of the induced defects (probably interstitials) are mobile, so these experiments mainly concern agglomerates rather than isolated point defects: M. S. Koval'chenko *et al*[9] have shown that the first resistivity annealing stage which they attribute to vacancy migrations then occurs around 1000°C; at 1200°C resistivity recovery is only partial.

We report here low temperature electrical resistivity measurements obtained on titanium monocarbide $TiC_{0.97}$ and tantalum monocarbide $Tac_{0.99}$, which were irradiated with both electrons and fast neutrons at 21 K, and which were annealed after irradiation up to 400 K. As a complementary study, a neutron irradiation experiment was also performed on yttrium monosulphide $YS_{0.95}$ which also has the rocksalt structure and very similar physical properties[10] to transition metal carbides.

In the first section we describe briefly the

characteristics of the compounds and the experimental techniques used in these experiments. The second section is a presentation of the observed results. In the third section we discuss these results. We conclude by suggesting further experiments which would allow us to deepen our understanding of radiation damage in binary compounds such as the transition metal carbides.

1 EXPERIMENTAL PROCEDURES.

1.1 Samples

The transition metal monocarbides MC_x, where M is the metal and x the ratio of carbon to metal content, crystallize in the f.c.c. system with the NaCl structure. They exist over a wide homogeneity range; for example, the values taken on by x range from 0.70 to 0.99 for TaC_x and from 0.50 to 0.97 for TiC_x (Ref. 5, 6). So they are non stoichiometric monocarbides with high carbon vacancy concentrations, of the order of several percent.

Their electrical resistivities which are of interest to us, are similar to those of pure metals with high resistivities. Figure 1 shows the temperature dependence of the resistivities for $TaC_{0.99}$ and $TiC_{0.97}$. From the residual resistivity dependence on x, we can estimate the specific resistivity at 20 K for a carbon vacancy in TiC_x[11] and TaC_x[12]: we obtain 24 and 6 $\mu\Omega$ cm respectively per percent vacancy with a relative accuracy of 20 % originating mainly from uncertainties in the sample dimensions.

The polycrystalline samples were approximately 0.2 to 0.3 mm thick, 2 mm wide and from 5 to 25 mm long. They were prepared by M. Lequeux[13] by

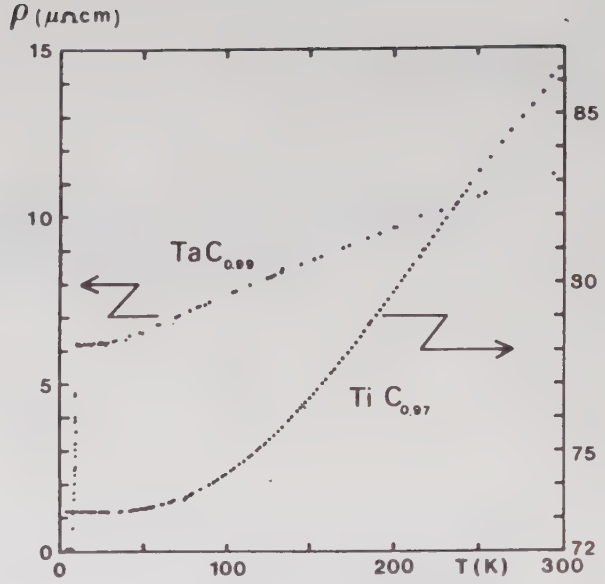


FIGURE 1 Resistivity ρ versus temperature T for $TaC_{0.99}$ and $TiC_{0.97}$.

direct carburation at high temperature of metal foils embedded in graphite.

The composition was deduced from lattice parameter measurements (see Table I) with an absolute accuracy of ± 0.01 in x. For the tantalum carbide sample, the measured superconducting temperature $Tc = 9.7 \pm 0.2$ K, corresponds to crystals very close to the stoichiometric composition,[14] i.e. $TaC_{0.99}$. The main impurities were for example for $TaC_{0.99}$ in p.p.m. weight from Ref 13: Nb 30, Si 5, Fe 10, Ti 10, W 25, Zr 5, Mo 5, H 2, N 20 and O 60.

The yttrium monosulphide sample $YS_{0.95}$ was a sintered sample, prepared by M. Guittard, by

TABLE I

Resistivity variations induced by irradiation in $TiC_{0.97}$, $TaC_{0.99}$ and $YS_{0.95}$

Compound	a (Å)	Irradiation particle	T irradiation (K)	$\Delta\phi_i$ (particle/cm^2)	$\Delta\rho_i$ ($\mu\Omega$ cm)	$\Delta\rho/\Delta\phi$ $\times 10^{18}$
$TiC_{0.97}$	4.32734 ± 0.0003	fast neutron	21	$1.3\ 10^{18}$	33	25
		2.5 MeV electron	21	$1.4\ 10^{19}$	16.6	1.2
				$8.4\ 10^{18}$	10	
$TaC_{0.99}$	4.45390 ± 0.0003	fast neutron	≈40	$1.8\ 10^{18}$	5	2.8
		2.5 MeV electron	21	$5.6\ 10^{18}$	0.8	0.14
				$6.7\ 10^{18}$	0.9	0.13
$YS_{0.95}$		fast neutron	30	$2.4\ 10^{17}$	6	25

heating a cold-pressed mixture of Y metal and Y_2S_3 powders at 1600°C for several hours.[10]

1.2 Neutron Irradiations

Three titanium carbide polycrystals $TiC_{0.97}$ and two tantalum carbide polycrystals $TaC_{0.99}$ were irradiated at 21 K with fast neutrons (f.n.), in the low temperature irradiation facility VINKA[15] in the Triton Nuclear Reactor at Fontenay-aux-Roses. The instantaneous flux (defined for neutrons with $E > 1$ MeV) was about $3\ 10^{12}$ f.n./cm$^2 \cdot$ s, as deduced from activation measurements on Ni, Al and In detectors. The samples were irradiated up to doses of $1.3\ 10^{18}$ and $1.8\ 10^{18}$ f.n./cm^2 for $TiC_{0.97}$ and $TaC_{0.99}$ respectively (see Table I).

The electrical resistivities of the samples were measured *in situ* throughout the irradiations. A direct current four point method was used with silver paste electrical contacts. Measurements were made in both the direct and reverse current directions.

For the titanium carbide irradiation, the measurements were made using a Hewlett-Packard automatic data recording system. Measurements were performed at constant time intervals (typically 10 minutes). For the tantalum carbide irradiation it was impossible, for technical reasons, to use such a system. This explains the low number of points in the neutron irradiation results for TaC. Moreover because of the high activation of tantalum under neutron irradiation we had to perform the experiment in a closed container in the hydrogen bath. The irradiating temperature was then about 40 K and not very stable ($\pm$ 5 K).

1.3 Electron Irradiations

We irradiated polycrystalline samples of $TiC_{0.97}$ and $TaC_{0.99}$ with 2.5 MeV electrons. The experiments were performed at 21 K in the VINKAC[16] low temperature irradiation facility on the Van de Graff electron accelerator at CEN Fontenay-aux-Roses. Doses and other experimental conditions are given in Table I.

The electron flux was measured directly on a Faraday cage placed behind the sample. Indium provided extremely good ohmic contacts for the measurements. The measurements were made using a Hewlett-Packard system coupled with a H.P. 9810 calculator which enabled us to follow the variations of the resistivity during the irradiation instantaneously on a plotter.

1.4 Recovery Measurements

After both electron and fast neutron irradiations it was possible, without taking the samples out from the hydrogen bath to carry out 10 minutes isochronal recovery steps in a furnace at increasing temperatures. The sample was heated for 10 minutes at a temperature Tr (with a stability of 1 K) in the furnace, then cooled to 21 K for the electrical resistivity measurements. The annealing temperature steps were 5 K in the low temperature region and 10 K at higher temperatures, except for the recovery measurements after the neutron irradiation of tantalum carbide; in this case the steps were approximately 30 K due to the high activity of tantalum even after a one month decay period.

The temperatures were measured at all times using copper-contantan thermocouples in contact with the samples.

2 RESULTS

The lattice parameters, irradiation temperatures, total doses $\Delta\phi_t$, total resistivity increases $\Delta\rho_t$ and damage rates $\Delta\rho/\Delta\phi$ are summarized in Table I for all the samples (including YS) and for all the irradiations.

2.1 Production Curves

The reproducibility of the results between samples of the same carbide in the same kind of irradiation was excellent. Figures 2, 3, 4 and 5 show respectively the resistivity variations $\Delta\rho$ versus dose ϕ for neutron irradiations of a $TiC_{0.97}$ and a $TaC_{0.99}$ sample, and for electron irradiations of a $TiC_{0.97}$ and a $TaC_{0.99}$ sample.

As one can see, the resistivity increases for both carbides for each irradiation condition, with no noticeable differences between the neutron and electron irradiations. The resistivity versus dose dependences are not exactly linear but show slight negative curvatures. This is most visible for the electron irradiation of $TaC_{0.99}$ as shown on Figure 5. One could object that, because of the thickness of the samples (0.2 to 0.3 mm), this is a temperature effect related to specimen heating during the irradiation. In fact during the irradiation there is a slight (1 or 2 K) but stable increase of the temperature of the sample as one can see from

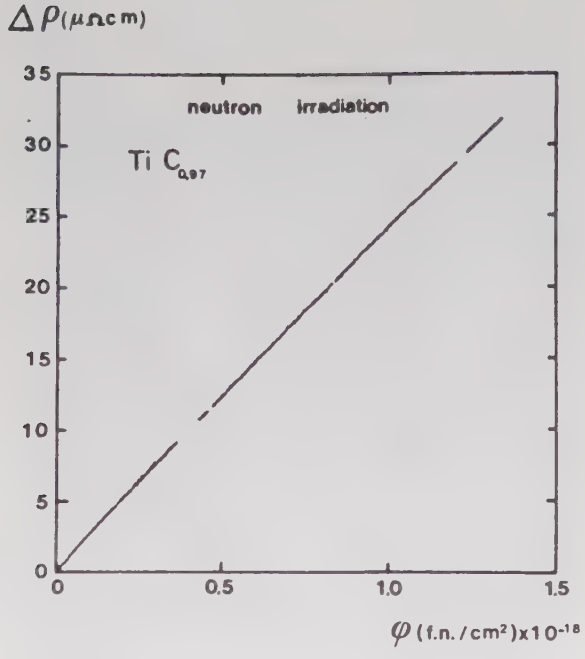


FIGURE 2 Resistivity increase $\Delta\rho$ versus dose ϕ for $TiC_{0.97}$ during neutron irradiation at 21 K.

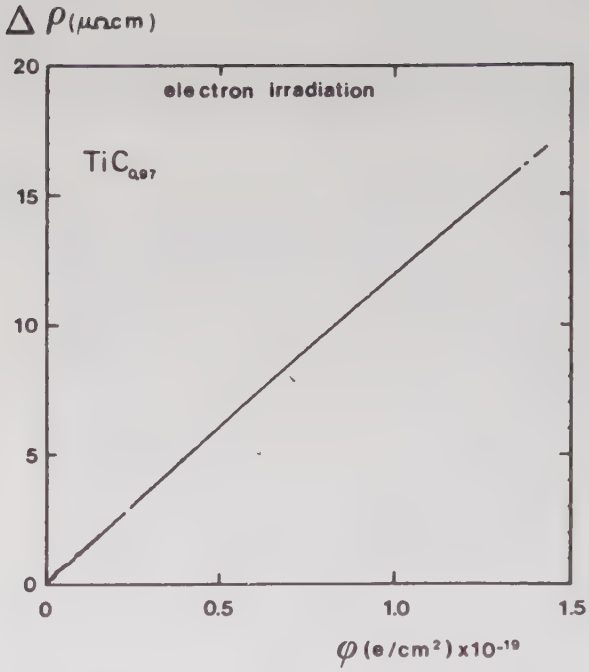


FIGURE 4 Resistivity increase $\Delta\rho$ versus dose ϕ for $TiC_{0.97}$ during 2.5 MeV electron irradiation at 21 K.

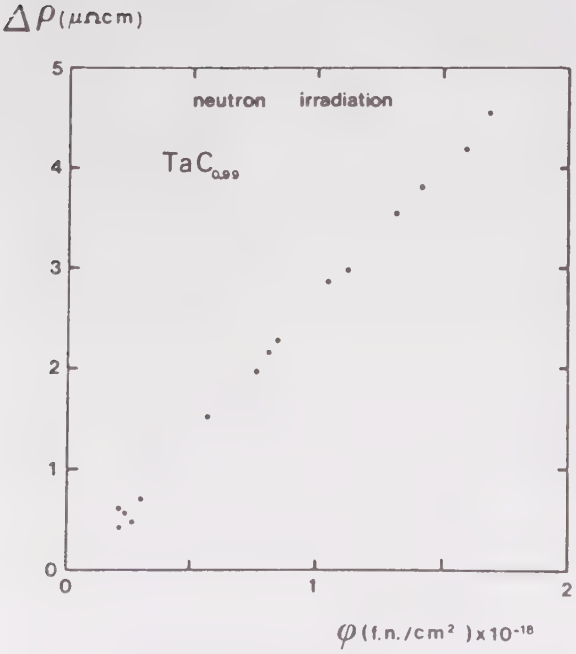


FIGURE 3 Resistivity increase $\Delta\rho$ versus dose ϕ for $TaC_{0.99}$ during neutron irradiation at 40 K.

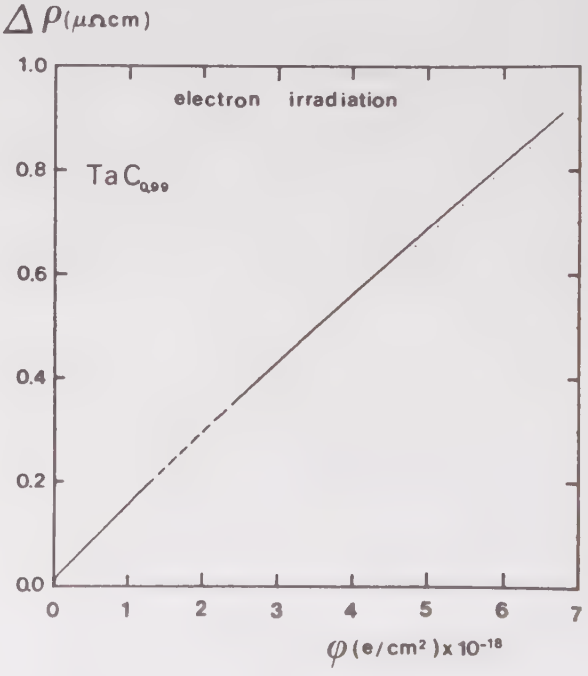


FIGURE 5 Resistivity increase $\Delta\rho$ versus dose ϕ for $TaC_{0.99}$ during 2.5 MeV electron irradiation at 21 K. The isolated points below the curve are $\Delta\rho$ measurements performed out of the irradiating beam.

Figure 5 near the origin of the coordinates. So we made from time to time during the irradiation some measurements out of the flux at 21 K. These are the isolated points below the production curve of Figure 5. They show unambiguously this negative curvature.

The most significant feature in these experiments is the difference in the damage rates $\Delta\rho/\Delta\phi$ between TiC and TaC. $\Delta\rho$ increases 10 times faster in TiC than in TaC in both the neutron and the electron irradiations (see Table I). As we shall see later, the differences in the displacement cross-sections are not sufficient in either case to explain these differences in the damage rates, which means that the specific resistivities of the radiation induced defects are larger in TiC than in TaC.

2.2 *Displacement Cross-Sections in* $TaC_{0.99}$ *and* $TiC_{0.97}$

In order to get an idea of the number of defects introduced by the irradiation we need to know the displacement cross-sections for M and C atoms in MC_x. This is done in the appendix for both neutrons and electrons and the results are summarized in Tables II and III for different reasonable threshold energies. These displacement cross-sections are defined in the same way as for a monoatomic crystal (see for example Ref. 17). In the case of the electrons, for which the parameters involved are much better known than for the neutrons, we get the following relation between the resistivity increase and the cross-section for low defect concentration:

$$\Delta\rho = \{\rho_F^M \sigma_{dM}^e(E_e, E_d^M) + \rho_F^C \sigma_{dC}^e(E_e, E_d^C)\}\phi(E_e) \quad (1)$$

in which:

$\Delta\rho$ = resistivity increase ($\mu\Omega$ cm)
$\phi(E_e)$ = dose of electrons with energy E_e (e^-/cm^2)
ρ_F^M = mean resistivity of a metal Frenkel pair ($\mu\Omega$ cm)
ρ_F^C = mean resistivity of a carbon Frenkel pair ($\mu\Omega$ cm)
$\sigma_{dM}^e(E_e, E_d^M)$ = displacement cross-section for the metals atoms in MC_x by an electron of energy E_e (barn)
$\sigma_{dC}^e(E_e, E_d^C)$ = displacement cross-section for the carbon atom in MC_x by an electron of energy E_e (barn)
E_d^M = threshold energy for the displacement of the metal M in MC_x in a one step model.[17]
E_d^C = threshold energy for the displacement of the carbon in MC_x in a one step model.[17]

The displacement cross-sections give final atomic concentrations of defects of each atom of the order of 10^{-3} to 10^{-4} at the end of the electron irradiations and 10^{-2} to 10^{-3} at the end of the neutron irradiations.

2.3 *Recovery of Defects*

As for the irradiations, the recovery measurements were reproducible between different samples of the same specimen and so for simplicity, the results are shown only for one of the samples. We present these recovery spectra, carbide after carbide,

TABLE II

Calculated displacement cross-sections for the displacement of carbon and titanium atoms in $TiC_{0.97}$ for various threshold energies E_d^C and E_d^{Ti}: σ_d^e for 2.5 MeV electrons and σ_d^n for fast neutrons

	C in $TiC_{0.97}$					Ti in $TiC_{0.97}$			
E_d^C (eV)	4	8	12	16	E_d^{Ti} (eV)	20	28	36	44
σ_{dC}^e (barn)	323	162	90	59	$\sigma_{d_{Ti}}^e$ (barn)	91	59	42	32
σ_{dC}^n (barn)	10900	5500	3600	2700	$\sigma_{d_{Ti}}^n$ (barn)	3300	2300	1800	1500

TABLE III

Calculated displacement cross-sections for the displacement of carbon and tantalum atoms in $TaC_{0.99}$ for various threshold energies E_d^C and E_d^{Ta}: σ_d^e for 2.5 MeV electrons and σ_d^n for fast neutrons

	C in $TaC_{0.99}$					Ta in $TaC_{0.99}$			
E_d^C (eV)	4	8	12	16	E_d^{Ta} (eV)	20	28	36	44
σ_{dC}^e (barn)	340	117	63	42	$\sigma_{d_{Ta}}^e$ (barn)	293	173	110	73
σ_{dC}^n (barn)	5700	2900	1900	1400	$\sigma_{d_{Ta}}^n$ (barn)	3100	2200	1700	1400

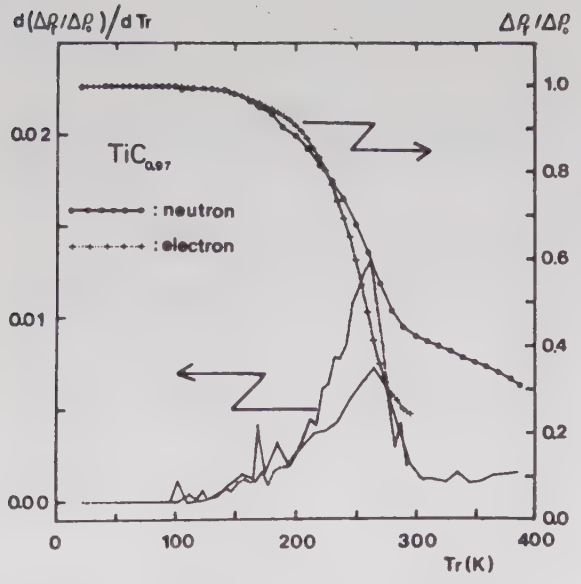


FIGURE 6 Variations of the residual resistivities $\Delta\rho_r$ in $TiC_{0.97}$ after recovery at a temperature Tr, normalized to the resisitivity increase after irradiation $\Delta\rho_0$, along with the derivatives of these curves.

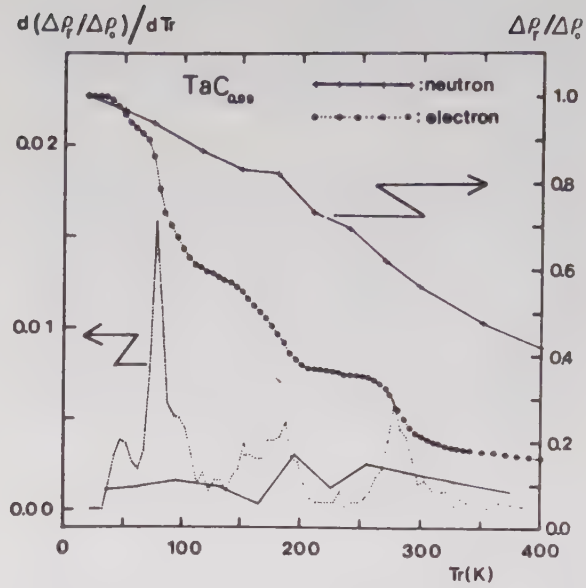


FIGURE 7 Variations of the residual resistivities $\Delta\rho_r$ in $TaC_{0.99}$ after recovery at a temperature Tr, normalized to the resistivity increase after irradiation $\Delta\rho_0$, along with the derivatives of these curves.

comparing the post electron and post neutron irradiations recovery results. Finally we compare the electron recovery spectra of the two compounds.

2.3.1 Recovery of titanium carbide: Figure 6 shows:

i) The variations of the residual resistivity $\Delta\rho_r$ after recovery at a temperature Tr, normalized to the resistivity increase after the irradiation, $\Delta\rho_0$.

ii) The derivatives of the previous curves for neutron and electron irradiations.

These recovery spectra divide into two parts: many, not well-defined, small stages between 100 K and 230 K, and a large stage centred at 267 K. The main difference between the electron and neutron irradiations is in the intensity of this stage centred at 267 K, the recovery being much more important after electron irradiation. This difference leads to a total recovery at 300 K of 77% after electron irradiation and only 58% after neutron irradiation.

2.3.2 Recovery of tantalum carbide: The comparison between the post electron and post neutron irradiations recovery spectra is not easy because of the wide steps in the recovery spectrum of the neutron irradiated sample (Figure 7). However it shows that in both cases there is a continuous decrease of $\Delta\rho$ from about 40 K to 400 K and the neutron spectrum is not incompatible with the structure of the electron spectrum. The final recoveries at 400 K are 83% and 57% for the electron and neutron irradiations respectively; this difference arises from the low intensity of the low temperature stage following neutron irradiation compared with that following electron irradiation. We shall concentrate now on the post electron irradiation recovery spectrum. Its most interesting feature is that it consists of 3 well separated stages centred at 77.5, 175, and 277.5 K. Each of them is divided into mainly three substages; this is particularly clear for the first stage with three well defined substages centred at 47.5, 77.5, and 92.5 K.

2.3.3 Comparison between titanium and tantalum carbides: Figure 8 shows the variations of $d(\Delta\rho_r/\Delta\rho_0)/d$ Tr versus Tr for electron irradiated titanium and tantalum carbides. We have also included the results on yttrium sulphide $YS_{0.95}$, irradiated with neutrons. The striking points are:

i) that the three compounds present an important stage between 200 and 300 K; and

ii) that the low temperature stage present in $TaC_{0.99}$ is absent in $TiC_{0.97}$ and $YS_{0.95}$.

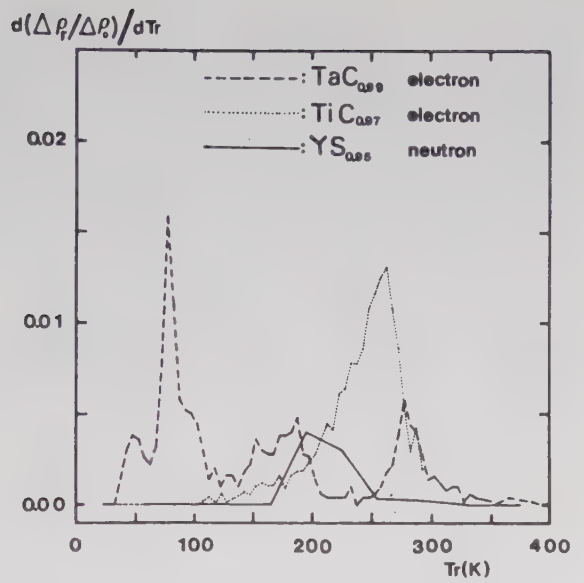


FIGURE 8 Temperature derivatives of the normalized residual resistivity increases after recovery at Tr for electron irradiation of $TaC_{0.99}$ and $TiC_{0.97}$ and neutron irradiation of $YS_{0.95}$.

3 DISCUSSION

Obviously, the present results are not sufficient to make any precise determination of any parameters such as ρ_F^C or ρ_F^M, or to attribute any of the recovery stages to a specific defect. However, from some general considerations it is possible to make some predictions.

The general behaviour during irradiation as well as during recovery is very similar to that of a monoatomic metal. This, together with a consideration of the high conduction electron densities in these compounds justifies the hypothesis used for the calculation of the number of defects (see appendix): mainly that they are produced as in metals only through nuclear collisions and not via electronic excitations as in ionic crystals. So it seems reasonable to consider the carbides as diatomic metals. However a greater number of recovery stages may be expected since there are two kinds of vacancies and interstitials, which will give rise to their own recovery stages. Moreover their interaction will introduce new phenomena in the same way as impurities do in metals.

As there are two parameters ρ_F^C and ρ_F^M involved in the relation between $\Delta\rho$ and the calculated displacement cross-sections (see Eq. (1)), it is impossible to determine the mean Frenkel pair resistivities. To do this we need to separate the two contributions to $\Delta\rho$. This can be done roughly through an analysis of the recovery spectra. We therefore start by discussing the recovery data.

3.1 Recovery

From the available self diffusion data of carbon in transition metal monocarbides,[19,20] we know that in TiC_x and TaC_x the migration energies for the carbon vacancies are about 4 to 5 eV. Diffusion measurements of Ti in TiC_x give an activation energy of about 7 to 8 eV.[21] It is commonly admitted that this self diffusion occurs through vacancy migration. This activation energy is then the sum of the formation and migration energies for the metal vacancy, which are usually of the same order of magnitude. So the migration energies of both the carbon and metal vacancies are about 4 to 5 eV, which gives migration stages in a recovery spectrum at temperatures ($T > 1000$°C) substantially higher than those studied here. Consequently the observed stages in our recovery experiments are related to the migration of interstitials.

We think that the high temperature stages ($T > 160$ K) observed in $TaC_{0.99}$ as well as in $TiC_{0.97}$ or $YS_{0.95}$ could tentatively be attributed to metal interstitial migration and that the low temperature stage ($T \approx 77$ K) observed only in $TaC_{0.99}$ is due to carbon interstitial migration (the main substage at 77.5 K being probably the free migration of the carbon interstitial).

This interpretation is supported by the following points:

i) Threshold energy determination at 20 K in SmS show that the sulphur atom is mobile at 20 K[22] (with an E_d for Sm of about 30 eV) which means that the observed recovery stages are metal type defect stages.

ii) We observe only high temperature recovery stages ($T > 160$ K) in SmS,[18] $TiC_{0.97}$ and $YS_{0.95}$.

iii) In the case of $TaC_{0.99}$ we know that at 20 K, carbon defects are stable: preliminary results from irradiations at 20 K of $TaC_{0.99}$ and $TaC_{0.80}$ with 0.5 MeV electrons show a non-zero production rate[23] which cannot be due to tantalum defects (it would mean an $E_d^{Ta} < 8$ eV).

iv) The migration of the low temperature migrating defect is favoured by intrinsic carbon vacancies: in the case of $TaC_{0.80}$ the irradiation at 20 K falls within the low temperature recovery stage.[23]

3.2 *Production Curves*

Threshold energies for the displacement of carbon in non-stoichiometric (carbon deficient) carbides have been estimated as about 5 eV.[24] For the metal atoms reasonable values are 20 to 50 eV (e.g. about 30 eV for Sm in SmS[22]).

From the previous considerations on the recovery spectra it follows that in TiC, $\Delta\rho$ is probably mainly due to titanium defects: $\Delta\rho \simeq \rho_F^{Ti}\sigma_{d\,Ti}$. An estimate of the titanium Frenkel pair resistivity in atomic concentration is then: $100 < \rho_F^{Ti} < 500\ \mu\Omega$ cm/at %.

In the case of $TaC_{0.99}$ such an estimation is at present impossible. However, we can get a higher limit if we attribute $\Delta\rho$ only to carbon or to tantalum defects using the lowest calculated values of σ_{dC} or $\sigma_{d\,Ta}$ (see Table III) and a lower limit if we attribute to carbon the fraction of $\Delta\rho$ that recovers in the low temperature stage and to tantalum the fraction that recovers in the high temperature stage using the highest calculated values of σ_{dC} or $\sigma_{d\,Ta}$ (see Table III). The order of magnitude for ρ_F^C and ρ_f^{Ta} in $TaC_{0.99}$ is then 1 to 10 $\mu\Omega$ cm/at %.

This is consistent with the specific resistivity for a 1 at % concentration of carbon vacancies $\rho_\square^C$ in TaC_x of 6 $\mu\Omega$ cm (see Section 1.1) and is of the same order of magnitude as the specific Frenkel pair resistivities in monoatomic metals ($\rho_F^{Cu} = 2$, $\rho_F^{Mo} = 14\ \mu\Omega$ cm/at %[2]) with similar electron conduction densities.

These evaluations are made using the electron irradiation results because in this case the displacement cross-sections are much better known. However, using the neutron irradiation results we get similar values.

In either case, it results that the metal Frenkel pair resistivity in $TiC_{0.97}$ is much larger than in $TaC_{0.99}$. This could be explained by the difference in the conduction electron densities which is 30 times smaller in TiC than in TaC[7]: the specific resistivity of a concentration C_i of a point defect i is given by $\rho_i = C_i\, m^* v_F A/(ne^2 v_{at})$ where m^* is the effective mass of the electrons, v_F the mean Fermi velocity, A the effective scattering area of the point defect, n the free electronic density, e the electron charge and v_{at} the atomic volume. In a free electron approximation v_F varies as $n^{1/3}$ and in the Thomas-Fermi approximation for the screening of the point defect by the free electrons A varies as $n^{-1/3}$, so the mean variation of ρ_i with n is just $1/n$.

The observed negative curvature on the damage curves is a phenomenon commonly observed in metals.[2,3] It is usually associated with recombination phenomena and becomes visible when the defect concentrations reach values of the order of 1%. On the other hand, a negative curvature (even at very low radiation doses) has been observed in the semimetal Bismuth[25] and this was attributed to variations of the number of free carriers with the concentration of defects. In our case both explanations could apply: the concentration of intrinsic defects (carbon vacancies) is of the order of 1% and we know that the number of conduction electrons varies with temperature and with carbon vacancy concentration in both TiC_x and TaC_x.[7]

CONCLUSION

Titanium and tantalum carbides have been shown to display a dominant metallic character under irradiation. It seems that the concepts used in metals could apply to these compounds. However we must remember that they are diatomic compounds: their displacement cross-sections are highly affected by collisions between different types of atoms[26] and much more different defects are created than in a monoatomic metal.

From our results we have been able to characterize roughly the irradiation defects. No assumptions were made concerning the microscopic arrangement of these defects. There must be many different vacancy-interstitial associations and also, possibly, anti-structure defects. Evidently our results refer only to "mean" defects.

The comparison between titanium and tantalum carbide has been fruitful. However, tantalum carbide is the more interesting with well separated recovery stages. Moreover, it can be obtained closer to stoichiometry than other carbides. This is promising for future work, as outlined in the introduction.

Threshold energy determinations, irradiations combined with Hall coefficient measurements and irradiations of different compositions of TaC_x seem to be the most interesting experiments to perform now to extend our results. Also, it would be interesting to look for a migration stage below 21 K in TiC, as far as there is no clear explanation why the carbon interstitial should migrate at a lower temperature in TiC than in TaC.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Drs. L. Zuppirolli and D. Lesueur for many useful discussions. The technical assistance of R. Blot and M. Bismuth during the neutron irradiation experiments is acknowledged. Our acknowledgements are also for Mrs. M. Guittard (Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, Paris) who prepared the YS sample, and for Dr. M. Lequeux (O. M., ONERA, France) who furnished the carbide samples.

REFERENCES

1. For radiation damage studies in organic or molecular crystals see for example: L. Zuppirolli, S. Bouffard, K. Bechgaard, B. Hilti, and C. W. Mayer, *Phys. Rev. B*, 22 (1980), p. 6035.
2. Vacancies and interstitials in metals, *Proc. of the Inter. Conf. held at Jülich*, Germany, 23–28 September, 1968, (Ed. A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling and J. Diehl), North-Holland Publishing Company—Amsterdam, p. 215–423, (1970).
3. Fundamental Aspects of radiation damage in metals, *Proc. of an Inter. Conf. held at Gatlinburg*, Tennessee, U.S.A., 6–10 October, 1975. Conf. 751006–P1.
4. *Point Defects in Solids*, J. H. Crawford, Jr. and L. M. Slifkin, Plenum Press, N.Y. and London.
5. *Transition Metal Carbides and Nitrides*, L. E. Toth, Academic Press, N.Y. and London, (1971).
6. *The Refractory Carbides*, E. K. Storms, Academic Press, N.Y. and London (1967).
7. W. S. Williams, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 6, 57, (1971).
8. B. G. Childs, J. C. Ruckman, and K. Buxton, *Carbides in Nuclear Energy*, Vol. 2, 849, (1964). J. Bloch, J. P. Mustelier, *J. Nucl. Mater.*, **17**, 350 (1965).
9. M. S. Koval'chenko and V. V. Ogorodnikov, *Poroshkovava Metallurgiya*, Vol. 9, N. 10, p. 48–64, (1966).
10. J. Flahaut, M. Guittard, O. Gorochov, et M. Wintenberger, *Colloque International sur les dérivés semi-metalliques*, Orsay, France, September, 1966, p. 431. The $YS_{0.95}$ neutron irradiation was performed at 21 K in the C.N.R.S. low temperature irradiating facility on the CEN-FAR Triton nuclear reactor.
11. This specific resistivity for a carbon vacancy in TiC_x is in agreement with the value given by W. S. Williams, *Phys. Rev.*, **135**, 2A (1964).
12. J. Morillo, to be published.
13. M. Lequeux, thèse de 3e cycle, Orsay, France (1972).
14. A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, E. K. Storms, A. L. Bowman, and B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **125**, 837 (1962).
15. R. R. Conte and J. Dural, *Revue Phys. Appl.*, **2**, 1–21 (1967).
16. J. Dural, Thèse d'Université, Poitiers, France (1980).
17. O. S. Oen, Report ORNL-4897, (1973).
18. J. Morillo, C. H. de Novion, and J. P. Senateur, *Journal de Physique*, Colloque C5, 40 (1979).
19. W. F. Brizes and E. I. Salkovitz, *Scripta. Met.*, **3**, 659 (1969).
20. S. Sarian, *J. Appl. Phys.*, **39**, 7, 3305 (1968).
21. S. Sarian, *J. Appl. Phys.*, **40**, 9, 3515 (1969).
22. J. Morillo, to be published.
23. J. Morillo, to be published.
24. J. D. Venables and R. G. Lye, *Phil. Mag.*, **19**, 565 (1969). The displacement energy of carbon atoms (5.4 eV) was estimated by these authors from the disordering rate of the V_6C_5 superlattice by electron bombardment; it was shown to correspond to the transfer of a carbon atom into a neighbour vacant site of the metalloid sublattice, and is therefore somewhat different than the energy threshold for creation of a carbon Frenkel pair in a stoichiometric MC carbide; in fact, it is quite near the carbon migration energy.
25. G. Quelard and D. Leseueur, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **36**, 729 (1976).
26. D. Lesueur, accepted in *Phil. Mag.*
27. Defauts ponctuels dans les solides, *les Editions de Physique*, Orsay, France, p. 166 (1978).
28. J. Lindhard, M. Scharf, and H. E. Schiott, *Dansk. Vid. Selsk., Mat. Fijs. Medd.*, **33**, 1 (1963).
29. K. B. Winterbon, S. Sigmund, and J. B. Sanders, *Dansk. Vid. Selsk., Mat. Fijs. Medd.*, **37**, 14 (1970).

Appendix

1 ELECTRON DISPLACEMENT CROSS-SECTIONS

In a monoatomic target i, Oen[17] has demonstrated that the effective cross-section for the displacement of i by an electron of energy E_e can be approximated by the following equation;

$$\sigma^e_{d_i}(E_e) = \int_0^{T^i_m} N_{ii}(T_i)\sigma^e_i(E_e, T_i)\mathrm{d}T_i$$

= number of displaced atoms i per incident unit flux and per atom i of the target;

we have:

$-T^i_m$ = maximum energy transferred to an atom i by an electron of energy E_e.

$-\sigma^e_i(E_e, T_i)$ = Mott's differential cross section for a collision between an electron of energy E_e and an atom i with an energy T_i transferred to i.

$N_{ii}(T_i)$ is an approximate function which describes the probability $\nu_i(T_i)$ for a stable displacement of i and the mean number $n_{ii}(T_i)$ of atoms i displaced in a cascade originated by a primary atom of energy T_i:

$$N_{ii}(T_i) = \nu_i(Ti) + n_{ii}(T_i)$$

—In a one step model we have:

$$\nu_i(T_i) = \begin{cases} 0 & T_i < E_d^i \\ 1 & T_i \geq E_d^i \end{cases}$$

where E_d^i is the threshold energy for displacement of i (the minimum transferred energy necessary to make a stable Frenkel pair).
—In a modified Kinchin and Pease model[27] we have:

$$n_{ii}(T_i) = \begin{cases} 0 & T_i \leq 2E_d^i \\ 0.8(T_i - 2E_d^i)/2E_d^i & T_i \geq 2E_d^i \end{cases}$$

(We need a transferred energy of at least $2E_d^i$ to create a cascade).

★ ★ ★

The same model could apply to multiatomic targets $(i, j, k, \ldots)$ if we take into account the possible collisions between different types of atoms. This effect can be represented by some $n_{ij}(T_i)$ functions which describe the mean number of atoms of type j displaced in a cascade originated by a primary i of energy T_i.
For a diatomic target like MC_{1-x} we obtain:

$$-\sigma_{d_M}^e(E_e) = \int_0^{T_m^M} \sigma_M^e(E_e, T_M) N_{MM}(T_M) \mathrm{d}T_M + (1 - x) \int_0^{T_m^C} \sigma_C^e(E_e, T_C) N_{CM}(T_C) \mathrm{d}T_C$$

$$-\sigma_{d_C}^e(E_e) = (1 - x) \int_0^{T_m^C} \sigma_C^e(E_e, T_C) N_{CC}(T_C) \mathrm{d}T_C + \int_0^{T_m^M} \sigma_M^e(E_e, T_M) N_{MC}(T_M) \mathrm{d}T_M$$

which are respectively the number of displaced M and C atoms per incident unit flux and per sublattice site (referred to the stoichiometric compound MC), with:

$$N_{ij}(T_i) = \delta_{ij} \nu_i(T_i) + n_{ij}(T_i);$$

$$(\delta_{ii} = 1; \delta_{ij} = 0 \quad \text{for} \quad i \neq j).$$

This calculation of the $n_{ij}(T_i)$ functions has been made recently by Lesueur.[26] The more restrictive hypothesis are:

i) The electronic stopping power is neglected.

ii) The law of nuclear collision cross-section is of the type $E^{-p}T^{-1-p}$ (E is the primary energy, T the transferred energy, which depends only on the type of primary ion).

In our case the maximum transferred energies with 2.5 MeV electrons are about 100 eV for Ta, 400 eV for Ti and 1600 eV for C. So the first hypothesis is entirely justified.[28] For the second hypothesis, the best values for p in the concerned energy range are $p = 0.055$ for Ta and Ti and 0.3 to 0.5 for C.[29]

So in our case for each displacement cross-section $\sigma_{d_i}^e$ there are three contributions:

1) The primary displacement cross-section ($\nu_i(T_i)$) which is the same as in a monoatomic target.

2) The cascades originated by an atom i which could be considered as the equivalent of the modified Kinchin and Pease contribution ($n_{ii}(T_i)$).

3) The cascades originated by an atom j which is a completely new term compared with monoatomic targets ($n_{ji}(T_j)$).

The influence of these collisions between different types of atoms can be important in some cases as one can see from Figure 9 which represents the displacement cross-sections of C in $TaC_{0.99}$ with and without taking into account the collisions between different types of atoms, as a function of the electron energy for a threshold energy $E_d^C = 4$ eV.

2 NEUTRON DISPLACEMENT CROSS-SECTIONS

In the case of fast neutrons with energies of about 1 MeV, the transferred energies using a hard sphere elastic collision model are about 11 keV for Ta, 40 keV for Ti and 142 keV for C. The first hypothesis (i) is then justified for Ta and Ti but not completely for C.[28] It is not easy to determine which fraction of the energy of the carbon primaries will be lost through electronic excitations. We shall therefore continue to ignore these electronic excitations, knowing that the results will be overestimated. For the second hypothesis (ii) the best value in this high energy range ($E \gg$ threshold energies) is $p = 0.5$.[29]

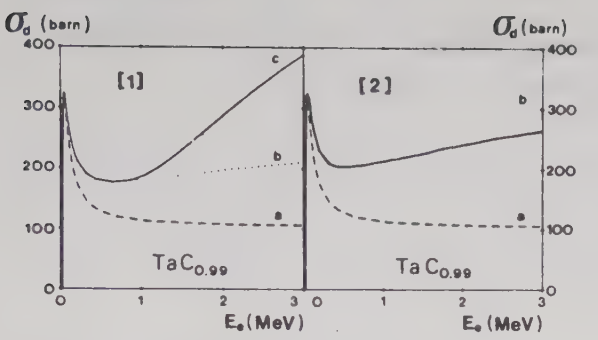


FIGURE 9 Displacement cross-section for C in $TaC_{0.99}$ as a function of electron energy: [1]: Taking into account the Ta-C collisions: a = contribution 1); b = contributions 1) + 2); c = contributions 1) + 2) + 3) (see appendix). [2]: Without taking into account the Ta-C collisions: a = primary cross-section; b = total cross-section (primary + cascade).

Moreover in this energy range the determination of the asymptotic values for the n_{ij} functions is straightforward. It can be shown that these values do not depend on the nature of the primary and that they are proportional to the primary energy E_i:

$$n_{i\,\mathrm{Ta}} = 0.4\,\frac{E_i}{2E_d^{\mathrm{Ta}}},$$

$$n_{i\,\mathrm{C}} = 0.15\,\frac{E_i}{2E_d^{\mathrm{C}}} \text{ in } TaC_{0.99}$$

and

$$n_{i\,\mathrm{Ti}} = 0.36\,\frac{E_i}{2E_d^{\mathrm{Ti}}},$$

$$n_{i\,\mathrm{C}} = 0.24\,\frac{E_i}{2E_d^{\mathrm{C}}} \text{ in } TiC_{0.97}.$$

To get the total displacement cross-sections we need to know the number and the energy distribution of the primaries.

Unfortunately we do not know the precise form of the reactor neutron spectrum and the collision cross-sections of neutrons with Ta, C and Ti. So, further approximations are necessary to get an order of magnitude for these $\sigma_{d_i}^n$. The neutron spectrum will be represented by a neutron with an average energy $\bar{E}_n$ of 1 MeV. The nuclear collision cross-sections will be considered as equal for Ta, Ti and C and about 1 barn. The mean primaries energies $\bar{E}_i$ are then (assumed hard sphere elastic collisions):

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2}\,\frac{4M_iM_n}{(M_i + M_n)^2}\,\bar{E}_n$$

where M_i and M_n are respectively the masses of the atom i and of the neutron. These approximations give the following values for the $\sigma_{d_i}^n$:

$$\sigma_{d_{\mathrm{Ta}}}^n \simeq \frac{142\,000}{E_d^{\mathrm{Ta}}}, \quad \sigma_{d_{\mathrm{C}}}^n = \frac{23000}{E_d^{\mathrm{C}}} \text{ in } TaC_{0.99}$$

and

$$\sigma_{d_{\mathrm{Ti}}}^n \simeq \frac{65500}{E_d^{\mathrm{Ti}}}, \qquad \sigma_{d_{\mathrm{C}}}^n \simeq \frac{43500}{E_d^{\mathrm{C}}} \text{ in } TiC_{0.97},$$

where the σ_{di}^n are in barn with the threshold energies in eV.

A5.2 DEFAUTS D'IRRADIATION AUX ELECTRONS DANS TaC_{1-x} ET $TiC_{0,97}$. PUBLICATION A LA CONFERENCE INTERNATIONALE SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX DE HAUTE DURETE. JACKSON LAKE LODGE, WYOMING, U.S.A., 23-28 AOUT 1981

International Conference on the Science of Hard Materials
(Jackson Lake Lodge, Wyoming, U.S.A., 23-28 Août 1981)

DEFAUTS D'IRRADIATION AUX ELECTRONS DANS TaC_{1-x} ET $TiC_{0,97}$

J. Morillo , C.H. de Novion, J. Dural
SESI-DECPu, Bât. 31, CEN, BP 6,
92260 Fontenay-aux-Roses, France

RESUME

On a mesuré les changements de résistivité électrique de $TaC_{0,99}$ et $TaC_{0,80}$ irradiés à 21 K avec des électrons d'énergie incidente variant de 2,5 à 0,25 MeV : une production de défauts ponctuels est observée même aux plus basses énergies. Le recuit des défauts a été suivi jusqu'à 400 K pour $TaC_{0,99}$ et $TiC_{0,97}$ irradiés aux électrons de 2,25 MeV, et jusqu'à 160 K pour $TaC_{0,80}$ irradié aux électrons de 0,75 MeV. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par irradiation aux neutrons rapides. Pour $TiC_{0,97}$ et $TaC_{0,99}$, les contributions des différents défauts aux taux de production et aux stades de recuits sont discutées, et on donne une estimation des résistivités de paires de Frenkel.

ELECTRON RADIATION DEFECTS IN TaC_{1-x} AND $TiC_{0.97}$

J. Morillo, C.H. de Novion, J. Dural

SESI, Bât. 31, CEN, BP 6,
92260 Fontenay-aux-Roses, France

ABSTRACT

The electrical resistivity changes of $TaC_{0.99}$ and $TaC_{0.80}$ have been measured at 21 K during irradiation with electrons of incident energies ranging from 2.5 to 0.25 MeV : a non-zero production rate is observed, even at the lowest energies. The recovery of defects was followed up to 400 K for $TaC_{0.99}$ and $TiC_{0.97}$ irradiated with 2.25 MeV electrons and up to 160 K for $TaC_{0.80}$ irradiated with 0.75 MeV electrons. The results are compared to fast neutron radiation damage data. For $TiC_{0.97}$ and $TaC_{0.99}$, the contributions of the different defects to the production rates and recovery spectra are tentatively separated, and a rough estimate of Frenkel pair resistivities is given.

INTRODUCTION

Low temperature radiation damage studies in compounds such as transition metal carbides MC_{1-x} are very interesting for several reasons :
1) Fundamental information about point defects in crystals where the bonding is altogether metallic, covalent and ionic.
2) Because of the very different masses and electronic structures of M and C atoms, one may hope to get large differences in the threshold energies and the recovery stages, and therefore to separate the contribution of different types of radiation-induced point defects.
3) It is possible to vary externally the concentration of

one of the point defects : the carbon vacancy.
4) Several refractory carbides such as UC and PuC, are potential nuclear reactor fuels ; the fundamental aspects of radiation damage in these compounds has not been much studied yet. [1]

Up to now, radiation effect studies in transition metal carbides have been mainly restricted to neutron irradiation at 100°C [2,3,4]. Under these conditions, some of the induced defects (probably interstitials) are mobile ; so these experiments mainly concern agglomerates rather than isolated point defects. Nevertheless, Iseki et al [3] have observed in $TiC_{0.62}$ irradiated with fast neutrons a large annealing stage around 600°C ; from the measured migration energy (4.6 eV), this stage was assigned to free migration of carbon vacancies. Neutron irradiation was also observed to have little influence on the superconducting transition of NbC, compared to the case of the A-15 compounds [4]. At least, we want to mention two irradiation experiments performed in an electron microscope :
- the disordering of the V_6C_5 superstructure [5] (where C atoms and vacancies form ordered arrays on the f.c.c. metalloid sublattice).
- the observation of voids in previously deformed single crystals of $TiC_{0.93}$, irradiated at room temperature with 100 keV electrons and annealed around 800-900°C [6].
Both experiments show that the transfer of a carbon atom into a neighbour vacant site of the metalloid sublattice in a non-stoichiometric carbide MC_{1-x} needs a low energy the value found by Venables and Lye [5] (5.4 eV), is near the carbon self-diffusion (migration) energy.

In the present paper, we report low temperature electrical resistivity measurements obtained on titanium monocarbide $TiC_{0.97}$ and tantalum monocarbides $TaC_{0.99}$ and $TaC_{0.80}$, which were irradiated with electrons at 21 K, and which were annealed after irradiation up to 400 K. The results will be compared to fast neutron radiation damage experiments [7].

EXPERIMENTAL

Samples

The polycrystalline samples were approximately 0.2 to 0.3 mm thick, 2 mm wide, and from 5 to 25 mm long. They were prepared by M. Lequeux [8] by direct carburation at high temperature (2000°C for TaC) of metal foils embedded

in graphite. $TaC_{0.80}$ was obtained by annealing under vacuum (5 days at 1730°C) partly carburated tantalum foils. The compositions were deduced from lattice parameter and electrical resistivity measurements, with an absolute accuracy of ±0.01 in x. For $TaC_{0.99}$, the measured superconducting temperature T_C = 9.7±0.2 K corresponds to crystals very close to the stoichiometric composition [9]. The total metallic impurity content was typically 200 ppm weight, and the N and O contents about 20 and 60 ppm weight respectively.

Irradiations and damage recovery

The electron irradiation experiments were performed at 21 K in the VINKAC [10] low temperature irradiation facility on the Van de Graaff electron accelerator at CEN Fontenay-aux-Roses. Doses and other experimental conditions are given in Table 1. The electron flux was measured directly on a Faraday cage placed behind the sample. The electron energy was corrected for the losses in hydrogen, in the window of the cryostat and in the sample : the average loss was approximately 250 keV for all incident energies (between 500 keV and 2.75 MeV). The spread of particle energy in the samples around the mean value was ±100 keV. The electrical resistivities of the samples were measured during the irradiation, indium providing extremely good ohmic contacts.

After the electron irradiations, it was possible, without taking the samples out from the hydrogen bath, to carry out 10 minutes isochronal recovery steps in a furnace at increasing temperatures. The sample was heated for 10 minutes at a temperature T_r (with a stability of 1 K) in the furnace, then cooled to 21 K for the electrical resistivity measurements.

RESULTS

Damage rates (2.25 MeV electrons)

For $TiC_{0.97}$ and $TaC_{0.99}$ irradiated with 2.25 MeV electrons, the resistivity versus dose dependences are not exactly linear, but show slight negative curvatures (as in the case of neutron irradiation at 21 K [7]). For both samples, the irradiation temperatures, total doses $\Delta\phi_t$, total resistivity increases $\Delta\rho_t$ and average damage rates $\Delta\rho_t/\Delta\phi_t$ are summarized in Table 1, where fast neutron irradiation data [7] are given for comparison.

For $TaC_{0.80}$, the $\Delta\rho$ versus $\Delta\phi$ curve showed a large negative curvature and depended strongly on the electron beam intensity ; this is due to the fact that the irradiation at 21 K occurs within an annealing stage (see Fig. 2) ; therefore, no significance can be attributed to this curve.

The most significant feature in the results reported in Table 1 is the difference in the damage rates $\Delta\rho_t/\Delta\phi_t$ between TiC and TaC. $\Delta\rho$ increases 10 times faster in TiC than in TaC in both the neutron and the electron irradiation.

Table 1. Resistivity variations induced by fast neutron (f.n.) and 2.25 MeV electron irradiation in $TiC_{0.97}$ and $TaC_{0.99}$.
(In ref. 7, the electron incident energy presented in Table 1 is the nominal value, 2.5 MeV; it had not been corrected for the 0.25 MeV losses which have been taken into account in the present article).

Compound	Irradiation particle	T irradiation (K)	$\Delta\phi_t$ (particle /cm^2)	$\Delta\rho_t$ ($\mu\Omega$-cm)	$\Delta\rho_t/\Delta\phi_t$ $\times 10^{18}$
$TiC_{0.97}$	f.n.	21	$1.3\ 10^{18}$	333	25
	electrons	21	$8.4\ 10^{18}$	10	1.2
$TaC_{0.99}$	f.n.	~40	$1.8\ 10^{18}$	5.0	2.8
	electrons	21	$5.6\ 10^{18}$	0.8	0.14

Electron energy dependence of the damage rate in TaC_{1-x}

The damage rate due to electron irradiation at 21 K was measured in $TaC_{0.99}$ and $TaC_{0.80}$ for different electron incident energies, ranging from 0.25 to 2.50 MeV (after correction for energy loss). Because of the ±100 keV width of the particle energy spectrum in the sample, and of the uncertainties on the measurement of the electron flux, the results must be considered only as semi-quantitative, especially for low energy electrons. Nevertheless, these

results, presented on Fig. 1 for $TaC_{0.99}$ in the form of a $\Delta\rho/\Delta\phi$ versus E curve, show that the damage rate at 0.25 MeV is not much lower than at 2.50 MeV ; no clear threshold energy appears form this curve.

The results for $TaC_{0.80}$ are similar, but with larger uncertainties, due to the presence of an annealing stage at the irradiation temperature 21 K.

Recovery of defects

On Fig. 2 are shown several recovery curves for electron irradiated tantalum carbides TaC_{1-x} :
- for $TaC_{0.99}$ irradiated with 2.25 MeV electrons (total dose 5.6 10^{18} electrons/cm^2) ;

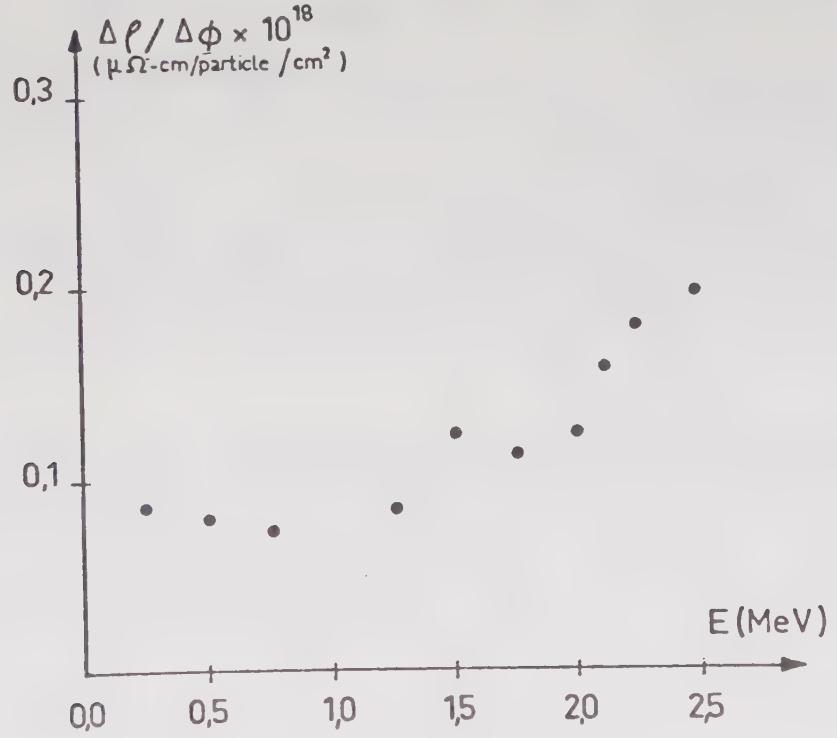


Fig. 1. Damage rate $\Delta\rho/\Delta\phi$ measured in $TaC_{0.99}$ irradiated with electrons of energy E.
(The value for E = 2.25 MeV is somewhat higher than that given in Table 1 : this is due to the slight negative curvature of the $\Delta\rho$ versus $\Delta\phi$ curve ; here, the data correspond to the initial slope of these curves).

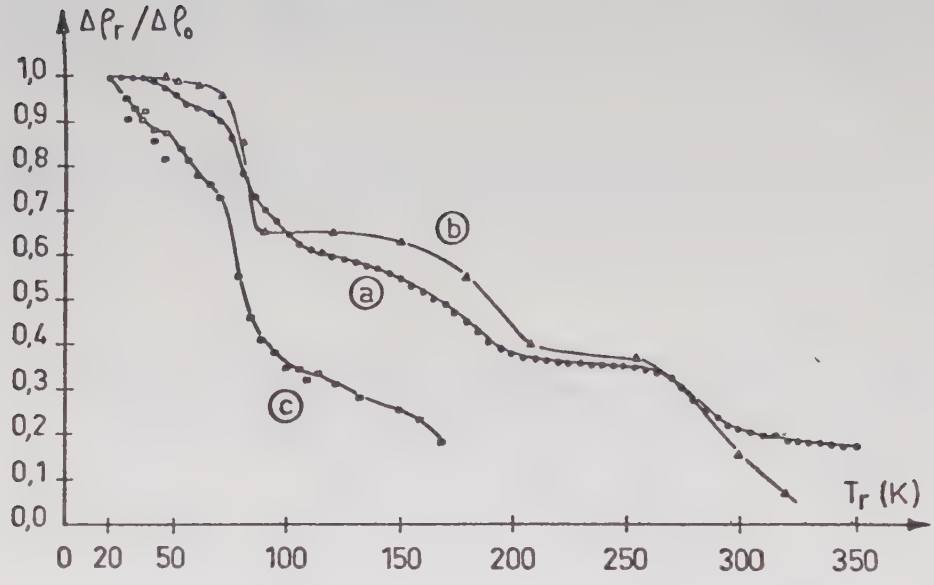


Fig. 2. Variations of the electrical resistivities $\Delta\rho_r$ after recovery at a temperature T_r, normalized to the resistivity increase after electron irradiation $\Delta\rho_o$ at 20 K.
a : $TaC_{0.99}$ irradiated with 2.25 MeV electrons.
b : $TaC_{0.99}$ irradiated with 1.0 MeV electrons (after a short preirradiation at 2.5 MeV followed by an anneal at 400 K).
c : $TaC_{0.80}$ irradiated with 0.75 MeV electrons.

- for $TaC_{0.99}$ irradiated with 1.0 MeV electrons (total dose 4.7 10^{18} el./cm^2) after a short preirradiation at 2.5 MeV (0.5 10^{18} el./cm^2) followed by an anneal at 400 K;
- for $TaC_{0.80}$ irradiated with 0.75 MeV electrons (total dose 3.2 10^{18} el./cm^2) ; for this sample, the rupture of a resistivity contact explains the interruption of the recovery curve at 160 K.

The two $TaC_{0.99}$ curves are similar, showing three well separated stages centred around 80, 170 and 280 K. But the stages are much narrower and the recovery at 320 K nearly complete in the sample irradiated at 1.0 MeV. The $TaC_{0.80}$ curve shows a continuous recovery starting at the irradiation temperature (21 K) and a large stage around 80 K. Such a continuous recovery is typical of disordered alloys.

Fig. 3 shows the results for titanium carbide $TiC_{0.97}$ irradiated at 2.25 MeV, i.e. :

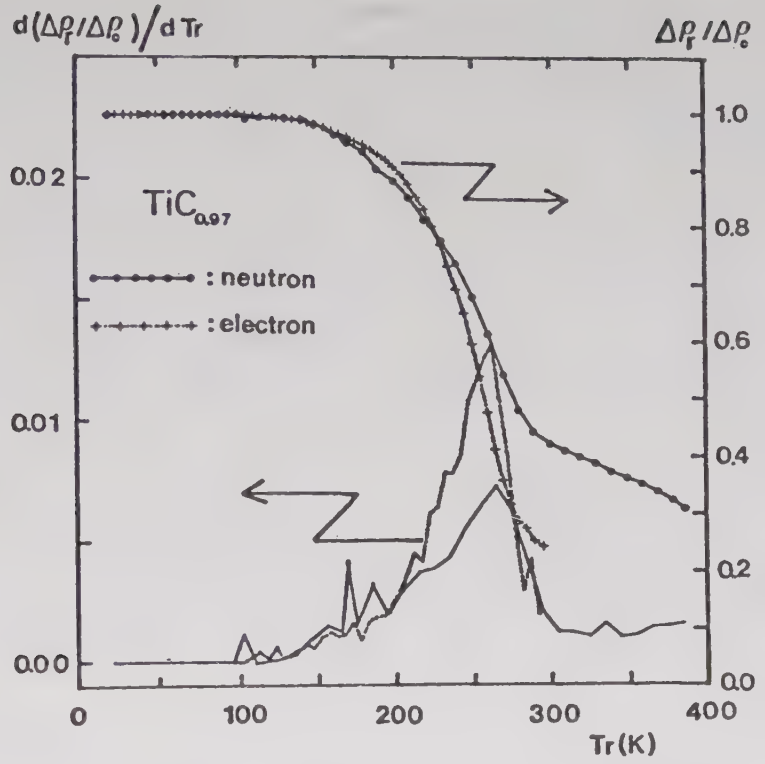


Fig. 3. Variations of the residual resistivities $\Delta\rho_r$ in $TiC_{0.97}$ after recovery at a temperature T_r, normalized to the resistivity increase after irradiation $\Delta\rho_o$, along with the derivatives of these curves.

- the variations of the residual resistivity $\Delta\rho_r$ after recovery at a temperature T_r, normalized to the resistivity increase after the irradiation, $\Delta\rho_o$;
- the derivatives of the previous curves for neutron and electron irradiations.

These recovery spectra divide into two parts : many, not well defined, small stages between 100 and 230 K, and a large stage centred at 267 K. The main difference between the electron and neutron irradiations is in the intensity of this stage centred at 267 K, the recovery being much more important after electron irradiation.

Comparing the recovery curves for $TaC_{0.99}$ and $TiC_{0.97}$ (Figures 2 and 3), one sees that both compounds present an important stage between 200 and 300 K, but that the low temperature stage present in $TaC_{0.99}$ is absent in $TiC_{0.97}$. We also remark that the first substage observed around 50 K in $TaC_{0.99}$ irradiated at 2.25 MeV, is much

less pronounced in the recovery curve of $TaC_{0.99}$ irradiated at 1.0 MeV (see Fig. 3).

ELECTRON DISPLACEMENT CROSS-SECTIONS IN TaC

In order to get an idea on the number of defects introduced by the irradiation, we need to know the displacement cross-sections for M and C atoms in MC_{1-x}, σ_{dM} and σ_{dC}. These displacement cross-sections, which depend on the incident electron energy E_e, and on the threshold energies for displacement of metal and carbon atoms (E_d^M and E_d^C) in MC_{1-x}, are defined in the same way as for a monoatomic crystal. But of course, one has to take into account the collisions between different types of atoms. This effect can be represented by some $n_{ij}(T_i)$ functions which describe the mean number of atoms of type j displaced in a cascade by a primary i of energy T_i (i,j = M and/or C). A calculation of these n_{ij} (T_i) functions has been made recently by Lesueur [11], with the two following hypothesis :

i) the electronic stopping power is neglected ;
ii) the law of nuclear collision cross-section between ions is of the type $T_1^{-p}\ T_2^{-1-p}$ (T_1 is the incident ion energy, T_2 the transferred energy, which depends only on the type of the incident ion).

We shall restrict here to the case of electron irradiation in stoichiometric TaC (M = Ta, x = 0). In this case, the maximum transferred energies with 2.5 MeV electrons are about T_m^M = 100 eV for Ta and T_m^C = 1600 eV for C ; with E_e = 0.5 MeV, it is about 10 eV for Ta and 140 eV for C. Therefore the hypothesis i) is entirely justified [12]. For the hypothesis ii), the best values for p in the concerned energy range are p = 0.055 for Ta and 0.3 for C [13].

So in our case, a displacement cross-section σ_{di}^e (i = C, M) will be written (for example in the case i = C) as a generalization of the formula of Oen [14] :

$$\sigma_{dC}^e = \int_0^{T_m^C} \sigma_C^e (\nu_C + n_{CC})\, dT_C + \int_0^{T_m^C} \sigma_M^e\ n_{MC}\ dT_M$$

where σ_i^e is Mott's differential cross-section for a collision between the electron of energy E_e and the atom i, with an energy T_i transferred to i ; ν_i is the probability for a stable displacement of atom i, with, in a one

step model : $\nu_i = 0$ for $T_i < E_d^i$ and 1 for $T_i > E_d^i$. In the above formula, the dependence of the σ_i^e and n_{ij} with T_M, T_C and E_e have not been explicitely written. In the displacement cross-section of carbon atoms, σ_{dC}^e, there are therefore three contributions :
1) The primary displacement term (ν_C) which is the same as in a monoatomic target.
2) The cascades originated by carbon atoms, which can be considered as the equivalent of the modified Kinchin and Pease contribution (n_{CC}) [15].
3) The cascades originated by metal atoms, which is a completely new term (n_{MC}) compared with monoatomic targets.

In the present case (i = C in TaC), the influence of these collisions between different types of atoms is important ; this can be seen on Fig. 4 which represents the displacement cross-sections of C in TaC with and without taking into account the collisions between diffe-

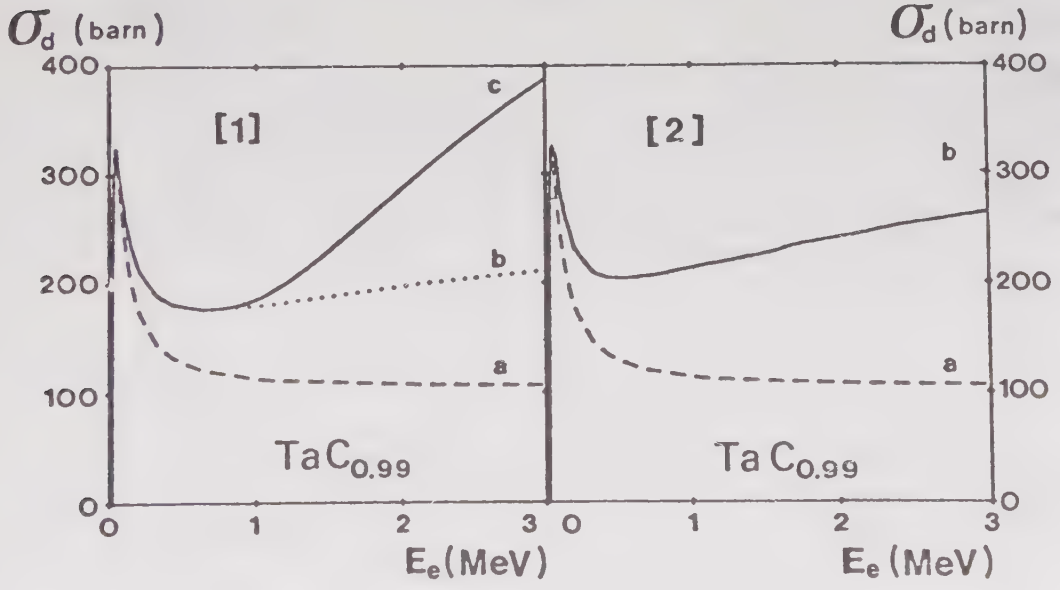


Fig. 4. Calculated displacement cross-section for C in TaC as a function of electron energy :
[1]: Taking into account the Ta-C collisions with the three contributions defined in the text.
a = contribution 1 ; b = contributions 1) +2) ; c = contributions 1) +2) +3).
[2] : Without taking into account the Ta-C collisions : a = primary cross-section ; b = total cross-section (primary + cascade).

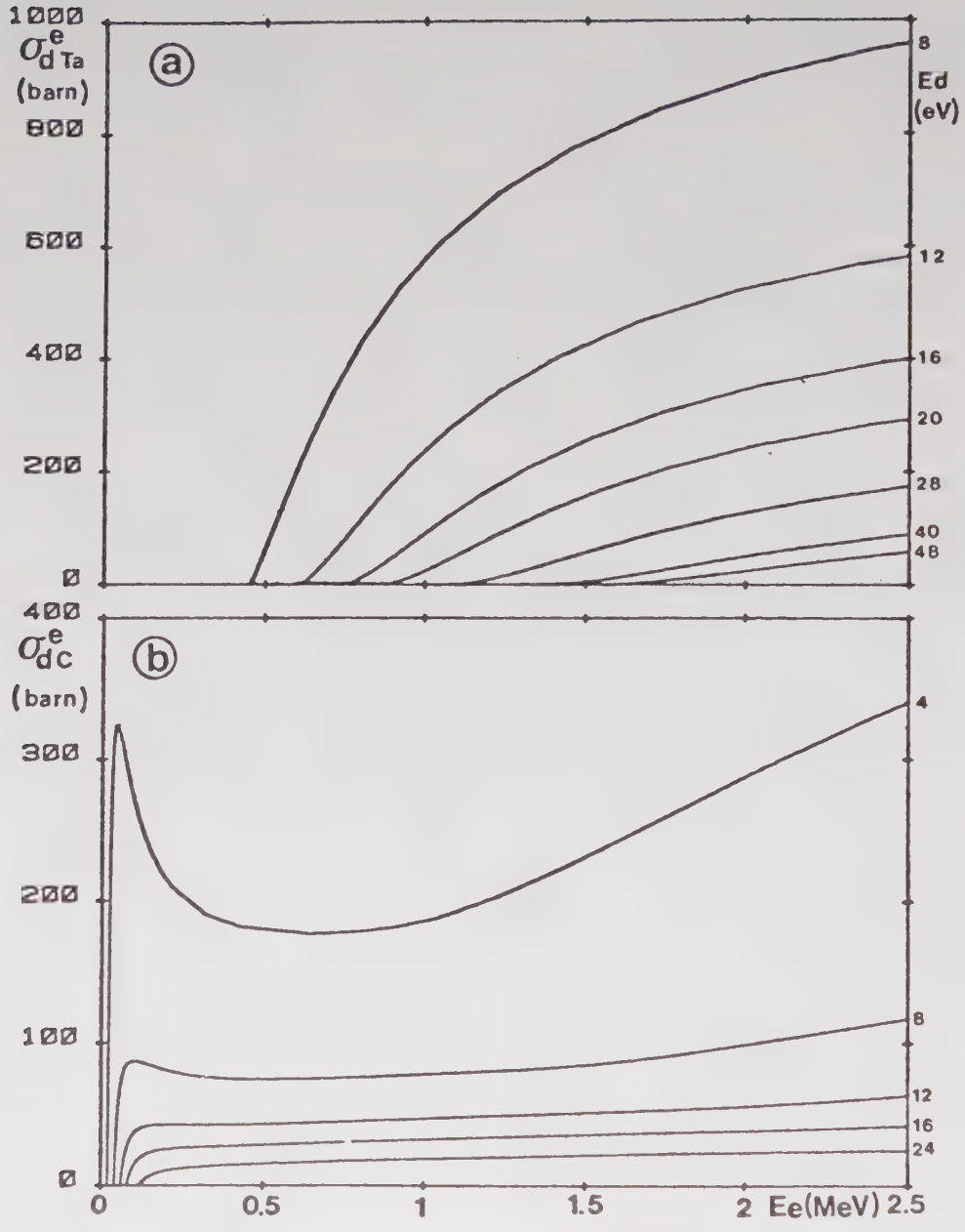


Fig. 5. Total calculated displacement cross-sections of C and Ta atoms by electrons in $TaC_{0.99}$ for different threshold energies.
a : σ^e_{dTa} b : σ^e_{dC}

rent types of atoms, as a function of the electron energy for a threshold energy E_d^C = 4 eV.

The displacement cross-section for the metal atom, σ^e_{dM}, may be written similarly to σ^e_{dC} ; but in the case of σ^e_{dTa} in TaC, contributions 2 and 3 are negligible.

On Fig. 5 are shown the calculated total displacement cross-sections σ^e_{dC} and σ^e_{dTa} in TaC, for different threshold energies of carbon and metal atoms (the threshold energy E_d^i of one type of atom i, does not influence the cross-section σ^e_{dj} for the other type of atom j, even if one takes into account the collisions between i and j atoms [11]). One may see on Fig. 5b that σ^e_{dC} shows a minimum around 0.5 MeV if E_d^C is smaller than 10 eV ; this minimum is qualitatively observed on Fig. 1 which represents the defect production rate in TaC for different incident electron energies. On the other hand, no abrupt change of slope is observed on Fig. 1, which would correspond to the tantalum displacement threshold energy : this suggests, when comparing to Fig. 5a, that E_d^{Ta} is larger than 30 eV.

From these displacement cross-section calculations, using the threshold energies suggested above ($E_d^C \simeq 5$ eV, $E_d^M \simeq 40$ eV), the final atomic concentrations of defects of each atom at the end of the electron irradiations reported in Table 1 (with E_e = 2.25 eV), are found of the order of 10^{-3} to 10^{-4}.

DISCUSSION

The general behaviour of $TiC_{0.97}$ and TaC_{1-x} during irradiation as well as during recovery is very similar to that of a monoatomic metal [16]. This, together with a consideration of the high conduction electron densities in these compounds justifies the hypothesis used for the calculation of the number of defects made above : mainly that they are produced as in metals only through nuclear collisions and not via electronic excitations as in ionic crystals. So it seems reasonable to consider (in matter of irradiation) carbides as diatomic metals. However, a greater number of recovery stages may be expected since there are two kinds of vacancies and interstitials, which will give rise to their own recovery stages. Moreover, their interaction will introduce new phenomena in the same way as impurities do in metals.

Obviously, the present results are not sufficient to make any precise determination of the Frenkel pair resistivities, or to attribute definitely any of the recovery stages to a specific defect. However, they allow to state the following points :

1) The stages observed in our recovery experiments are very probably related to the migration of interstitials.
This is because, from the available self-diffusion data in transition metal monocarbides [17,18], the migration energies for carbon and metal vacancies are estimated to be about 4 to 5 eV ; this gives for vacancies migration stages in a recovery spectrum at temperatures much higher than those studied here.

2) The defects created by electron irradiation in TaC_{1-x} ($E_e \leqslant 2.5$ MeV), and at least the first large recovery stage observed in Fig. 2 around 80 K, are mainly due to carbon defects.
This was already suggested from the comparison made above of Fig. 1 and 5, and from the displacement energy of carbon atoms (5.4 eV) measured by Venables and Lye [5] in V_6C_5. Indeed, the non-zero production rate observed at electron energies as low as 0.25 MeV cannot be due to tantalum defects : it would mean an $E_d^{Ta} < 5$ eV, which seems unreasonable ($E_d^M \simeq 30$ eV in the isomorphous compound SmS [19], and $E_d^{Ta} = 32$ eV in pure tantalum metal [16]). We attribute tentatively the large stage observed around 80 K to the free migration of carbon interstitials.

3) It is difficult to give an answer about the presence of Ta defects in TaC irradiated with high energy electrons.
The increase of production rate with incident electron energy above 1.5 MeV (see Fig. 1) can be as well attributed to the carbon displacement cross-section variation (see Fig. 5a) as to the appearance of displaced tantalum with a high threshold energy ($E_d^{Ta} \simeq 40$ to 60 eV, see Fig. 5b). The similarity of the recovery curves of $TaC_{0.99}$ irradiated with 2.25 and 1.0 MeV suggest that Ta defects are negligible ; but the 1.0 MeV curve should be considered with caution because of the preliminary short irradiation at 2.5 MeV, even if followed by an anneal at 400 K.

4) On the contrary, in $TiC_{0.97}$, $\Delta\rho$ (induced by fast neutrons or 2.25 MeV electrons) is probably mainly due to titanium defects, carbon interstitials being probably mobile at 20 K, and carbon vacancies already present

in the proportion of 3 %.
This is deduced from the absence of low temperature ($T < 150$ K) recovery stages such as in TaC_{1-x}, and from the similarity of the $TiC_{0.97}$ recovery curves with those of isomorphous SmS and YS [7,19] ; indeed the latter both show only high temperature (160-250 K) recovery stages. In the case of SmS, threshold energy determinations at 20 K show that the sulfur atom is mobile at 20 K, which means that the observed stages are due to metal defects[19]. Therefore, we suggest that in $TiC_{0.97}$ the recovery stage centred around 270 K is due to the migration of titanium interstitials ; the migration of titanium vacancies occurs probably in the high temperature (900 °C) stage observed by Iseki et al [3] from the recovery of lattice parameter in neutron irradiated specimens.

In principle, the points discussed above lead to an estimation of the titanium Frenkel pair resistivity ρ_F^{Ti} in $TiC_{0.97}$ and of the carbon Frenkel pair resistivity in $TaC_{0.99}$ (in the latter case from the production rate in the range 0.5-1.0 MeV). We obtain from the relation $\Delta\rho = \sigma_{di}^{e}\ \rho_F^{1}$ the following values per atomic percent Frenkel pair : $100 < \rho_F^{Ti} < 500$ μΩ-cm in $TiC_{0.97}$ and $1 < \rho_F^{C} < 10$ μΩ-cm in $TaC_{0.99}$. The value of ρ_F^{C} in TaC is consistent with the specific resistivity for a 1 % atomic concentration of carbon vacancies (6 μΩ-cm [20]) and is of the same order of magnitude as the specific Frenkel pair resistivities in monoatomic metals with similar conduction electron densities [16]. The Frenkel pair resistivity in $TiC_{0.97}$ is much larger than in $TaC_{0.99}$; a similar difference is observed for the specific resistivities of carbon vacancies associated to non-stoichiometry [20] ; this could be explained by the difference in the conduction electron density which is 30 times smaller in TiC than in TaC, TiC behaving somewhat as a semi-metal [20].

The experiments presented in this paper have brought two puzzling results :
- The non-zero production rate of defects in $TaC_{0.80}$ at an energy (0.75 MeV) where only carbon displacements are thought to occur. These defects anneal largely at low temperature ($T < 100$ K) and therefore are thought to be carbon interstitials ; the stability of these interstitials in the presence of 20 % carbon vacancies is surprising.
- The different behaviour of carbon interstitials in $TiC_{0.97}$ and TaC_{1-x}, suggesting mobility in the irradiation conditions (21 K) in the first case but not in the

second.

It is only a systematic study of production rates and recovery stages for different compositions MC_{1-x} and incident electron energies (including experiments below 21 K) that will allow to understand these behaviours. Nevertheless, the explanations remain probably in the existence of complex defects (not simple metal and carbon Frenkel pairs) ; the interactions between metal and carbon defects play probably an important role. Because of the lighter mass of Ti compared to Ta, the number of metal defects is much larger in $TiC_{0.97}$ than in $TaC_{0.99}$ irradiated with electrons of energies $E_e \leqslant 2.25$ MeV, and this might affect differently the mobility of the carbon interstitial.

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to thank Drs D. Lesueur and L. Zuppirolli for many usefull discussions, and Dr M. Lequeux (O.M., ONERA, France) who furnished the samples.

REFERENCES

1. B. G. Childs, J. C. Ruckman and K. Buxton, in : "Carbides in Nuclear Energy", Vol. 2, Macmillan and Co Ltd, London (1964), p. 849.
2. M. S. Koval'chenko and V. V. Ogorodnikov, Poroshkovaya Metallurgiya 9:48 (1966).
3. M. Iseki, S. Ushijima and T. Kirihara, Kakuyugo Kenkyu 43:127 (1981) (in Japanese).
4. D. Dew-Hughes and R. Jones, Appl. Phys. Lett. 19:565 (1969).
5. J. D. Venables and R. G. Lye, Phil. Mag. 19:565 (1969).
6. D. K. Chatterjee and H.A. Lipsitt, J. Less Common Met. 70:111 (1980).
7. J. Morillo, C. H. de Novion and J. Dural, Rad. Effects 55:67 (1981).
8. M. Lequeux, Thèse de 3ème cycle, Orsay, France (1972).
9. A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, E. K. Storms, A. L. Bowman and B. T. Matthias, Phys. Rev. 125:837 (1962).
10. J. Dural, Thèse d'Université, Poitiers, France (1980)
11. D. Lesueur, to be published in Phil. Mag. (1981).
12. J. Linhard, M. Scharf and H.E. Schiott, Dansk. Vid. Selsk., Mat. Fijs. Medd. 33:1 (1963).

13. K. B. Winterbon, S. Sigmund and J. B. Sanders, Dansk. Vid. Selsk., Mat. Fijs. Medd. 37:14 (1970).
14. O. S. Oen, Report ORNL-4897, Oak Ridge, USA (1973).
15. M. T. Robinson, Phil. Mag. 12:741 (1965) and 17:639 (1969).
16. "Vacancies and Interstitials in Metals", A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling and J. Diehl, ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1970).
17. W. F. Brizes and E.I. Salkowitz, Scripta Met., 3:659 (1969).
18. S. Sarian, J. Appl. Phys. 39:3305 (1968) and 40:3515 (1969).
19. J. Morillo, C.H. de Novion and J.P. Senateur, J. Phys. Colloq. 40:C5-348 (1979).
J. Morillo, to be published.
20. W.S. Williams, Prog. Solid. State Chem., 6:57 (1971).

BIBLIOGRAPHIE

[1] C.M. VARMA -
Rev. Mod. Phys., 48, 2, p. 219 (1976).

[2] K.A. GSCHNEIDER, Jr. -
Rare Earth Alloys (Van Nostrand, Princeton), 1961.

[3] E.E. VAINSHTEIN, S.M. BLOKHIN et YU B. PADERNO -
Sov. Phys. Solid State, 6, p. 2318 (1965).

[4] Y.A. ROCHER -
Adv. in Phys. 11, p. 233 (1962).

[5] B. COQBLIN et A. BLANDIN -
Adv. in Phys. 17, p. 281 (1968).

[6] J. FRIEDEL -
Can. J. Phys. 34, p. 1190 (1956)
et Nuovo Cimento 52, p. 287 (1958).

[7] P.W. ANDERSON -
Phys. Rev. 124, p. 41 (1961).

[8] B. BATLOGG, E. KALDIS, A. SCHLEGEL, G. VON SCHULTHESS et P. WACHTER -
Solid State Com., 19, p. 673 (1976).

[9] P. WACHTER -
Physics Letters, 58 A, p. 484 (1976).

[10] J. ROHLER et G. KAINDL -
Solid State Com., 37, p. 737 (1981).

[11] F. LAPIERRE -
Thèse Université de Grenoble (1980).

[12] A.V. GOLUBKOV, N.F. KARTENKO, V.M. SERGEEVA et I.A. SMIRNOV -
Sov. Phys. Solid State, 20, p. 126 (1978).

[13] H.F. FRANZEN, A.V. HARIHARAN -
Journ. of Sol. State Chem., 26, p. 189 (1978).

[14] J.W. McCLURE -
J. Phys. Chem. Sol., 24, p. 871 (1963).

[15] N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN -
Solid State Physics, Editeurs HOLT, RINEHART et WINSTON (1976).

[16] H.L. DAVIS -
Rare Earth and Actinides, p. 126, (1971) Durham Conference (the Institute of Physics, London). Proceedings of the 9th Rare Earth Research Conference (1971), P.E. FIELD Editor, Vol. I.

[17] O.V. FARBEROVICH -
Sov. Phys. Solid State, 21, p. 1982 (1979) et 22, p. 393 (1980).

[18] N.N. STEPANOV, A. YU ZYUZIN, S. G. SHUL'MAN, V.N. GURIN, M.M. KORSUKOVA, S.P. NIKANOROV et I.A. SMIRNOV -
Sov. Phys. Solid State, 20, p. 542 (1978).

[19] H.C. LONGUEST-HIGGINS et M. ROBERTS -
Proc. R. Soc., 224, p. 336 (1954).

[20] T. KASUYA, K. TAKEGAHARA, M. KASAYA, Y. ISIKAWA et T. FUJITA -
J. de Physique, C5, 41, p. 161 (1980) et références à l'intérieur.

[21] A. HASEGAWA et A. YANASE -
J. de Physique, C5, 41, p. 377 (1980) et références à l'intérieur.

[22] D. WOHLLEBEN -
Les transitions Métal-Non Métal, AUTRANS 1976, Le Journal de Physique, C4, 37, p. 231 (1976).

[23] A. JAYARAMAN, V. NARAYANAMURTI, E. BUCHER et R.G. MAINES -
Phys. Rev. Lett., 25, p. 1430 (1970).

[24] A. JAYARAMAN, P.D. DERNIER, L.D. LONGINOTTI -
High Temp. - High Press., 7, p. 1 (1975).

[25] Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, éditeur R.D. PARKS, Plenum Publishing Corp., New York (1976).

[26] Colloque International du C.N.R.S., Physique des Terres Rares à l'Etat Métallique, St-Pierre de Chartreuse, Journal de Physique, 41, p.1141 (1980)

[27] I.A. SMIRNOV et V.S. OSKOTSKII -
Sov. Phys. Ups, 21(2), p. 117 (1978).

[28] R. DITCHENKO et F.P. GORTSEMA -
J. Phys. Chem. Sol., 24; p. 863 (1963).

[29] E. KALDIS, P. WACHTER -
Sol. Stat. Com., 11, p. 907 (1972).

[30] R. SURYANARAYANAN, I.A. SMIRNOV, G. BRUN et S.G. SHUL'MAN -
J. de Physique, C4, 10, 37, p. 271 (1976).

[31] M. CAMPAGNA, E. BUCHER, G.K. WERTHEIM, L.D. LONGINOTTI -
Phys. Rev. Lett., 33, 3, p. 165 (1974).

[32] T.L. BZHALAVA, M.L. SHUBNIKOV, S.G. SHUL'MAN, A.V. GOLUBKOV et I.A. SMIRNOV -
Sov. Phys. Solid State, 18, p. 1838 (1976).

[33] J.L. KIRK, K. VEDAM, V. NARAYANAMURTI, A. JAYARAMAN et E. BUCHER -
Phys. Rev. B, 6, p. 3023 (1972).

[34] M.B. MAPLE et D. WOHLLEBEN -
Phys. Rev. Lett., 27, p. 511 (1971).

[35] R. KELLER, G. GUNTHERODT, W.B. HOLZA M. DIETRICH et F. HOLTZBERG -
Sol. State Com., 29, p. 753 (1979).

[36] E. YU. TONKOV et I.L. APTEKAR -
Sov. Phys. Solid State, 16, p. 972 (1974).

[37] V. SHUBHA, T.G. RAMESH et S. RAMASESHAN -
Solid State Com., 26, p. 173 (1978).

[38] T.G. RAMESH, A.S. RESHAMVALA et S. RAMASESHAN -
Solid State Com., 15, p. 1851 (1974).

[39] A. JAYARAMAN, P. DERNIER et L.D. LONGINOTTI -
Phys. Rev. B, 11, p. 2783 (1975).

[40] D.B. McWHAN, S.M. SHAPIRO, J. ECKERT , H.A. MOOK et R.J. BIRGENEAU -
Phys. Rev. B, 18, p. 3623 (1978).

[41] S.D. BADER, N.E. PHILLIPS et D.B. McWHAN -
Phys. Rev. B, 7, p. 4886 (1973).

[42] B. CORNUT, F. HOLTZBERG, O. PENA et J. VOIRON -
p. 517 dans la référence [25].

[43] A. JAYARAMAN, E. BUCHER, P.D. DERNIER et L.D. LONGINOTTI -
Phys. Rev. lett., 31, p. 700 (1973).

[44] T. PENNEY, F. HOLTZBERG -
Phys. Rev. Lett., 34, p. 322 (1975).

[45] F. HOLTZBERG, O. PENA, T. PENNEY et R. TOURNIER -
Dans référence [25] p. 507.

[46] L.J. TAO et F. HOLTZBERG -
Phys. Rev. B, 11, p. 3842 (1975).

[47] J.P. SENATEUR et al. -
Colloque Annuel du groupe français de croissance cristalline (G.F.C.C.),
Paris, Juin 1978 (non publié).

[48] G. KRILL, J.P. SENATEUR et A. AMAMOU -
J. Phys.-F : Met. Phys., 10, p. 1889 (1980).

[49] O. PENA, R. TCURNIER, J.P. SENATEUR et R. FRUCHART -
Int. Conf. on Mag., Munich, Sept. 1979, Journal of Mag. and Mag. Mat.
A paraître.

[50] H. LAUNOIS, M. RAVISO et J.P. SENATEUR -
A paraître.

[51] R.I. COHEN, M. EIBSCHUTZ, K.W. WEST et E. BUEHLER -
J. of Appl. Phys., 41, p. 898 (1970).

[52] J.M. COEY, S.K. GHATAK, M. AVIGNON et F. HOLTZBERG -
Phys. Rev. B, 14, p. 3744 (1976).

[53] J.M. D. COEY et O. MASSENET -
Dans référence [25] p. 211.

[54] I. NOWICK -
Dans référence [25] p. 247.

[55] J.C. NICKERSON, R.M. WHITE, K.N. LEE, R. BACKMANN, T.H. GEBALLE et G.W. HULL Jr. -
Phys. Rev. B, 3, p. 2030 (1971).

[56] A. BERTON, J. CHAUSSY, B. CORNUT, J. FLOUQUET, J. ODIN, J. PEYRARD et F. HOLTZBERG -
Phys. Rev. B, 23, p. 3504 (1981).

[57] J.R. IGLESIAS-SICARDI, A.K. BHATTACHARJEE, R. JULLIEN et B. COQBLIN -
Solid State Com., 16, p. 499 (1975).

[58] A. MENTH, E. BUEHLER, T.H. GEBALLE -
Phys. Rev. Lett., 22, p. 295 (1969).

[59] R.M. MARTIN et J.W. ALLEN -
J. Appl. Phys., 50, p. 7561 (1979).

[60] J.W. ALLEN et R.M. MARTIN -
J. Appl. Phys., 49, p. 2078 (1978).

[61] J. W. ALIEN, B. BATLOGG, P. WACHTER -
Phys. Rev. B, 20, p. 4807 (1979).

[62] M. RIBAULT, J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, J.M. MIGNOT et F. HOLTZBERG -
Phys. Rev. Lett., 45, p. 1295 (1980).

[63] R.A. POLLAK, F. HOLTZBERG, J.L. FREEOUF et D.E. EASTMAN -
Phys. Rev. Lett., 33, p. 820, (1974).

[64] J.L. FREEOUF, D.E. EASTMAN, W.D. GROBMAN, F. HOLTZBERG et J.B. TORRANCE -
Phys. Rev. Lett., 33, p. 161 (1974).

[65] M. CAMPAGNA, G.K. WERTHEIM et Y. BAER -
Topics in Applied Physics, Vol. 27 (Springer Verlag) p. 217 (1979).

[66] L.L. HIRST -
Phys. Kondens. Materie, 11, p. 255 (1970).

[67] L.L. HIRST -
A I P Conf. Proc. 24, p. 11 (1975).

[68] L.L. HIRST -
Dans la référence [25], p. 3.

[69] E. HOLLAND-MORITZ et M. LOEWENHAUPT, -
J. de Phys., C5, p. C5-359, (1979).

[70] J.M. TARASCON, Y. ISIKAWA, R. CHEVALIER, J. ETOURNEAU, P. HAGENMULLER et M. KASAYA -
J. de Phys., 41, p. 1141 (1980).

[71] R.M. MARTIN, J.B. BOYCE, J.W. ALLEN et F. HOLTZBERG -
Phys. Rev. Lett., 44, p. 1275 (1980).

[72] H. LAUNOIS, M. RAWISO, E. HOLLAND -MORRITZ, R. POTT et D. WOHLLEBEN -
Phys. Rev. Lett., 44, p. 1271 (1980).

[73] P.D. DERNIER, W. WEBER et L.D. LONGINOTTI -
Phys. Rev. B, 14, p. 3635 (1976).

[74] H.A. MOOK, R.M. NICKLOW, T. PENNEY, F. HOLTZBERG et M.W. SHAFER -
Phys. Rev. B, 18, p. 2925 (1978).

[75] H. BILZ, G. GUNTHERODT, W. KLEPPMANN et W. KRESS -
Phys. Rev. Lett., 43, p. 1998 (1979).

[76] J.W. JEFFERSON et K.W. STEVENS -
J. Physique C : Solid State Phys., 11, p. 3919 (1978).

[77] J.M. ROBINSON -
Physics Reports, 51, p. 1 (1979).

[78] J.M. LAWRENCE, P.S. RISEBORCUGH et R.D. PARKS -
Reports on Progress in Physics, 44, p. 1, (1981).

[79] Valence Fluctuations in Solids, éd. L.M. FALICOV, W. HANKE et M.B. MAPLE
(North Holland Publishing Comp.), (1981).

[80] H.R. KRISHNA-MURTHY, K.G. WILSON et J.W. WILKINS -
Dans la référence [25] p. 177.

[81] F.D.M. HALDANE -
Dans la référence [25] p. 191.

[82] F.D.M. HALDANE -
Phys. Rev. B, 15, p. 281 (1977).

[83] F.D.M. HALDANE -
Phys. Rev. B, 15, p. 2477 (1977).

[84] F.D.M. HALDANE -
Phys. Rev. Lett., 40, p. 416 (1978).

[85] B.C. SALES et D.K. WOHLLEBEN -
Phys. Rev. Lett., 35, p. 1240 (1975).

[86] L.M. FALICOV et J.C. KIMBALL -
Phys. Rev. Lett., 22, p. 997 (1969).

R. RAMIREZ, L.M. FALICOV et J.C. KIMBALL -
Phys. Rev. B, 2, p. 3383 (1970).

[87] R. RAMIREZ et L.M. FALICOV -
Phys. Rev.B, 3, p. 2425 (1971).

[88] J.W. SCHWEITZER -
Phys. Rev. B, 17, p. 758 (1978).

[89] L.L. HIRST -
J. Phys. Chem. Sol., 35, p. 1285 (1974).

[90] N.F. MOTT -
Phil. Mag., 30, p. 403 (1974).

[91] P. ENTEL, H.J. LEDER et N. GREWE -
Z. Physik B, 30, p. 277 (1978).

[92] H.J. LEDER, B. MUHLSCHLEGER -
Z. Physik B, 29, p. 341 (1978).

[93] P. ENTEL et H.J. LEDER -
Z. Physik B, 32, p. 93 (1978).

[94] N. GREWE, P. ENTEL et H.J. LEDER -
Z. Physik B, 30, p. 393 (1978).

[95] N. GREWE et P. ENTEL -
Z. Physik B, 33, p. 331 (1979).

[96] P. ENTEL et N. GREWE -
Z. Physik B, 34, p. 229 (1979).

[97] P. ENTEL, B. MUHLSCHLEGEL et Y. ONO -
Z. Physik B, 38, p. 227 (1980).

[98] B. COQBLIN, A.K. BHATTACHARJEE et R. JULLIEN -
J. of Mag. and Mag. Mat., 15-18, p. 995 (1980).

[99] E. KALDIS, B. FRITZLER, E. JILEK et A. WISARD -
J. de Phys., 40, C5, p. 366 (1979).

[100] V.M. SERGEEVA, E.V. GONCHAROVA, N.F. KARTENKO, M.A. DEMINA , P.A. SMIRNOV, A.I. ANDRYUSHIN et YU K. MISYUREV -
Izv. Ak. Nauk. SSSR, Neor. Mat., 8, 12, p. 2114 (1972).

[101] V.P. ZHUZE, E.V. GONCHAROVA, N.F. KARTENKO, T.I. KOMAROVA, L.S. PARFENEVA, V.M. SERGEEVA et I.A. SMIRNOV -
Phys. Sta. Sol. (a), 18, p. 63 (1973).

[102] T. KASUYA -
J. de Phys., 10, C4, p. 261 (1976) et références à l'intérieur.

[103] T. KASUYA, K. KOJIMA et M. KASAYA -
Dans référence [25], p. 137.

[104] J.W. ALLEN et R.M. MARTIN -
J. de Phys., 6, C5, p. 171 (1980).

[105] O. PENA-ALVAREZ -
Thèse Univeristé de Grenoble (1979).

[106] E.V. GONCHAROVA, M.V. ROMANOVA, V. M. SERGEEVA et I.A. SMIRNOV -
Sov. Phys. Sol. State, 19, p. 531 (1977).

[107] E.V. GONCHAROVA, V.A. KAPUSTIN, L.K. PANINA et I.A. SMIRNOV -
Sov. Phys. Sol. State, 20, p. 742 (1978).

[108] E. BUCHER, V. NARAYANAMURTI et A. JAYARAMAN -
J. of Appl. Phys., 42, p. 1741 (1971).

[109] V.I. RASHCHUPKIN, I.L. APTEKAR, V.K. GARTMAN et E. YU TONKOV -
Sov. Phys. Sol. State, 20, p. 463 (1978).

[110] I.L. APTEKAR', V.I. RASHCHUPKIN, E. YU. TONKOV et A.V. GOLUBKOV -
Sov. Phys. Sol. State, 19, p. 1860 (1977).

[111] R.G. PIRICH, C.R. BURR, G.K. SHENOY, B.O. DUNLAP, B. SUITS et
J.D. PHILLIPS -
Phys. Rev. Lett., 38, p. 1142 (1977).

[112] A.S. EDELSTEIN, R.E. MAJEWSKI et T.H. BLEWITT -
Dans la référence [25], p. 115.

[113] A. CHENEVAS-PAULE, P. HAEN, F. LAPIERRE, R. TOURNIER et L. VIEUX-ROCHAS -
Dans la référence [25], p. 513.

[114] J.E. ROWE, M. CAMPAGNA, S.B. CHRISTMAN, et E. BUCHER -
Phys. Rev. Lett., 36, p. 148 (1976).

[115] J.W. ALLEN, L.I. JOHANSSON, I. LINDAU, S.B. HAGSTROM -
Phys. Rev. B, 21, p. 1335 (1980).

[116] T.B. ZHUKOVA, V.M. SERGEEVA, C.G. SHUL'MAN et I.A. SMIRNOV -
Sov. Phys. Solid State, 20, p. 131 (1978).

[117] L.J. VAN DER PAUW -
Phillips Research Reports, 13, p. 1 (1958).

[118] V.P. ZHUZE, A.V. GOLUBKOV, E.V. GONCHAROVA, T.I. KOMAROVA et V.M.SERGEEVA -
Sov. Phys. Sol. State, 6, p. 213 (1964).

A.V. GOLUBKOV, E.V. GONCHAROVA, V.P. ZHUZE et I.G. MANIOLOVA -
Phys. Sov., Sol. State, 7, p. 1963 (1966).

V.P. ZHUZE, E.V. GONCHAROVA, N.F. KARTENKO, T.I. KOMAROVA, L.S. PARFE-
NEVA, V.M. SERGEEVA et I.A. SMIRNOV -
Phys. Stat. Sol. (a), 18, p. 63 (1973).

[119] M. SCHLUTER, G. MARTINEZ et MARVIN L. COHEN -
Phys. Rev. B, 12, p. 650 (1975).

[120] SMITH -
Semiconductors, Ed. Cambridge University Press (1959).

[121] N.F. MOTT et E.A. DAVIS -
Electronic processes in Non cristalline Materials, Clarendon Press (1971).

[122] J.D. AXE -
J. Phys. Chem. Sol., 30, p. 1403 (1969).

[123] M.A. KHAN, G. KRILL, C. DEMANGEAT et J.C. PARLEBAS -
Dans la référence [79] p. 275.

[124] R. CAMLEY, J.C. PARLEBAS, K.R. SUBBASWAMY et D.L. MILLS -
J. Physique, 40, C5, p. 372 (1979).

[125] H. OVERHOF -
Festkörperprobleme, XVI, p. 239 (1976).

[126] M. KONCZYKOWSKI, M. BAJ, E. SZAFARKIEWICZ et S. POROVSKI -
High Pressure and Low Temperature Physics, Eds., C.W. CHU et J.A. WOOLAN (New York and London : Plenum Press), p. 523 (1978).

[127] V.V. ZHDANOVA, V.S. OSKOTSKII et V.P. SEGEEV -
Sov. Phys. Solid State, 20, p. 163 (1978).

[128] V. HEINE et J.A. VAN VECHTEN -
Phys. Rev. B, 13, p. 1622 (1976).

[129] B. JOHANSSON -
Phys. Rev. B, 12, p. 3255 (1975).

[130] Point Defects in Solids, Eds. J.H. CRAWFORD, Jr. et L.M. SLIFKIN -
Plenum Press, New York and London, (1975).

[131] G.H. KINCHIN et R.S. PEASE -
Rep. Prog. Phys., 18, 1 (1955).

[132] M.T. ROBINSON -
Phil. Mag., 12, p. 741 (1965).
Phil. Mag. 17, p. 639 (1969).

P. SIGMUND -
Rad. Effects, 1, p. 15 (1969).

[133] D. LESUEUR -
Phil. Mag. A, 44, p. 905 (1981).

[134] L.A. BEAVAN, R.M. SCALAN et D.N. SEIDMAN -
Acta Metall., 19, p. 1339 (1971).

[135] J. DURAL -
Thèse d'Université, Université de Poitiers (1980).

[136] L. PAGES, E. BERTEL, H. JOFFRE et L. SKLAVENITIS -
Rapport CEA-R-3942 (1970).

[137] R.R. CONTE et J. DURAL -
Revue Phys. Appl., 2, p. 1 (1967).

[138] P. VAJDA -
Rev. Mod. Phys., 49, p. 481 (1977).

[139] J.C. PARLEBAS -
J. of Mag. and Mag. Mat., 15-18, p. 953 (1980).

[140] C. DEMANGEAT -
Communication personnelle.

[141] N.F. MOTT -
J. de Physique, 37, C4, p. 303 (1976).

[142] O.S. OEN -
Report ORNL-4897 (1973).

Manuscrit reçu le 6 avril 1983